



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

RAPHAEL PALUCCI ROSA

Estudo Computacional e Experimental da Polimerização do L-lactídeo e ε -Caprolactona

*A Combined Computational and Experimental Study on the Polymerization of L-Lactide and
 ε -Caprolactone*

CAMPINAS
2019

RAPHAEL PALUCCI ROSA

Estudo Computacional e Experimental da Polimerização do L-lactídeo e ε -Caprolactona

A Combined Computational and Experimental Study on the Polymerization of L-Lactide and ε -Caprolactone

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Dissertation presented to the Chemical Engineering Faculty of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Chemical Engineering.

ORIENTADOR: Liliane Maria Ferrareso Lona

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO RAPHAEL PALUCCI ROSA, E ORIENTADO PELO
PROF(A). DR(A). LILIANE MARIA FERRARESO LONA.

CAMPINAS
2019

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): FAPESP, 2016/19847-1

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

R71e Rosa, Raphael Palucci, 1992-
Estudo computacional e experimental da polimerização do L-lactídeo e ϵ -Caprolactona / Raphael Palucci Rosa. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Nanocelulose. 2. Modelagem e simulação. 3. Poli (caprolactona). I. Lona, Liliane Maria Ferrareso, 1966-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: A combined computational and experimental study on the polymerization of L-Lactide and ϵ -Caprolactona

Palavras-chave em inglês:

Nanocellulose

Modeling and simulation

Poly (caprolactone)

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Liliane Maria Ferrareso Lona [Orientador]

Reginaldo Guirardello

Ivanei Ferreira Pinheiro

Data de defesa: 08-03-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Raphael Palucci Rosa e aprovada em 08 de março de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona

FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

FEQ / UNICAMP

Dr. Ivanei Ferreira Pinheiro

Laboratório Nacional de Nanotecnologia

A ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

*Este trabalho é dedicado aos meus pais e às crianças adultas que,
quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) - Bolsa de Mestrado, processo 2016/19847-1 e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, pelo apoio financeiro de minha pesquisa de mestrado.

A Universidade de Campinas e seus funcionários pelo apoio institucional que proporcionaram um ambiente de fomento a pesquisa.

A minha orientadora, a prof(a). dr(a). Liliane Maria Ferrareso Lona pelas longas conversas e discussões de ideias. Por ter sido mais do que só minha orientadora, mas sim uma parceira na realização desse trabalho e pela ajuda em todos os momentos de dúvida.

A minha namorada, Alana Raphaella Corrêa Sá, por estar do meu lado em todos os momentos difíceis, sempre me apoiando. Por me ajudar na revisão dos longos cálculos e textos. Devido a seu companheirismo, sinceridade, apoio, alegria e amor este trabalho nunca perdeu o rumo.

Aos minha família, por me proporcionar as condições e apoio de seguir o meu sonho de trabalhar com pesquisa e na área acadêmica.

Aos meus tios por me ajudarem com tudo o que foi necessário na realização desse trabalho.

E aos meus colegas de laboratório pelas risadas, conversas, histórias que faziam o laboratório ser um lugar animado de se trabalhar. Por me ajudarem com as minhas dúvidas e por sempre terem tempo para me ajudar.

RESUMO

Polímeros biodegradáveis estão atraído grande interesse devido às suas propriedades biocompatíveis e pelo baixo impacto ambiental. Entre esses diversos polímeros, podem-se destacar o PLA e a PCL, como dois polímeros de grande interesse industrial. Existem diferentes métodos de se produzir o PLA e a PCL sendo que nesse trabalho estudou-se a polimerização por abertura de anel dos seus respectivos monômeros.

A cinética da polimerização desses monômeros por abertura de anel tem sido investigada por muitos pesquisadores em nível experimental, porém existem poucos trabalhos na literatura que focam na modelagem matemática de tais sistemas. Assim, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um modelo matemático e de um programa computacional para a simulação da polimerização por abertura de anel do L,L-lactídeo e da ε -Caprolactona, usando como catalisador o octanoato de estanho ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) e como iniciadores o 1-dodecanol e a nanocelulose.

Utilizou-se o método dos momentos para resolver as reações cinéticas e o balanço de massa da polimerização e um código computacional foi desenvolvido no software Matlab. Foi realizado um estudo dos parâmetros da reação e o impacto que cada um dos reagentes tem no resultado final da polimerização. Além disso todos os parâmetros foram validados com dados da literatura.

Finalmente, após a comprovação da eficiência da simulação, foi testada a nanocelulose como iniciador. A nanocelulose apresentou taxas de conversão e massa molar mássica similares a do 1-dodecanol, sendo que a massa molar mássica ficou muito próxima da simulação.

Palavras-chaves: Nanocelulose; PCL; Modelagem e Simulação

ABSTRACT

Biodegradable polymers, like polylactide and polycaprolactone, have been attracting great industrial interest because of their biocompatible properties, low environmental impact and high applicability. Both, polylactide and polycaprolactone are usually synthesized by the ring opening polymerization (ROP) of their respective monomers, since using this method results in polymers with higher molecular weight and better mechanical properties.

The ROP kinetics have been extensively investigated by many researchers at the experimental level, but there only a few papers in the literature that focus on a mathematical modeling of such systems. Studying the kinetics involved and the impact of each parameters on the reaction is important to optimize the production process and find new applications. Therefore, in this work a mathematical model and a computational code for the L-lactide and -caprolactone ROP at 130°C was developed. Additionally, cellulose nanocrystals (CNC), which are normally used as a bio-reinforcement material, was evaluated as a possible initiator of the reaction. The method of moments was used to solve the mass balance equations and Flory-Mandlker method to calculate the CNC initiated polymer molecular weight. The simulations were able to predict both monomers ROP, with a max discrepancy of 14.7%.

Furthermore, the CNC proved to be a feasible initiator, they produced a polymer with similar molecular weight and conversion of a standard initiator. The study here presented provides further understanding of synthesis of PCL and PLA, reporting mathematical models that can be used for predicting the characteristic of this biocompatible and biodegradable polymer

Keywords: Nanocellulose; PLC; Modeling and Simulation

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

1	Evolução da produção de bio-polímeros: Avaliação entre 2011 e 2020, adaptado de Nova Institut (2013)	21
2	Escala da toxicidade dos polímeros, adaptado de Richards (2009)	22
3	Estereoisômeros do ácido láctico e do lactídeo (adaptado de Madhavan Nampoothiri et al., 2010).	24
4	Mudanças nas propriedades mecânicas dos tecidos e implantes durante a regeneração do tecido. As linhas pontilhadas são referentes ao material polimérico, enquanto a linha sólida é referente ao tecido. Adaptado de Suzuki et al. (2010)	25
5	Principais polímeros produzidos por abertura de anel. Adaptado de Penelle (2009)	28
6	Esquema simplificado da abertura de anel de um monômero M	29
7	Diferentes mecanismos da polimerização por abertura de anel (adaptado de Stridsberg, Ryner and Albertsson, 2002).	29
8	Etapas de Iniciação, Propagação, Terminação e Transferência de Cadeias na ROP de um monômero M	30
9	Rotas da polimerização por abertura de anel do ácido láctico	33
10	Polimerização por coordenação-inserção do ácido láctico. Adaptado de Kowalski et al. (2000)	33
11	Interação entre o Octanoato II de Estanho com o grupo álcool (Larsen, 2013)	34
12	Polimerização por abertura de anel da PCL iniciada pelo Octanoato II de Estanho (Larsen, 2013)	34
13	Formação de espécies dormentes na polimerização de esteres cíclicos. Adaptado de Duda and Kowalski (2009b)	35
14	Estrutura química da celulose	36
15	Fluxograma simplificado da aplicação método dos momentos adaptado de Mastan and Zhu (2015)	39
16	Fluxograma simplificado da metodologia de funcionamento do programa.	48
17	Relação entre conversão x tempo [h] em 1 hora, [M/C] = 3771:1, a 130°C, os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação	50
18	Relação entre massa numérica com a conversão, [M/C] = 3771:1, a 130°C, os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação	51
19	Relação entre massa molar com a conversão, [M/C] = 3771:1, a 130°C, os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação	51
20	Relação entre polidispersidade com a conversão, [M/C] = 3771:1, a 130°C, os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação	52
21	Relação entre conversão e o tempo (1 hora), [M] = 8,7471 mol L⁻¹; [C] = 1,4x10⁻³ mol L⁻¹; [ROH] = 0,55mol L⁻¹, a 130°C, os dados experimentais de Storey and Sherman (2002) são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação	54

22	Relação entre conversão e o tempo (1 hora), $[M] = 8,7471 \text{ mol L}^{-1}$; $[C] = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[ROH] = 0,55 \text{ mol L}^{-1}$, a 130°C , os dados experimentais de Storey and Sherman (2002) são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação	54
23	Relação entre conversão e o tempo (1 hora), $[M] = [M] = 8,7471 \text{ mol L}^{-1}$; $[C] = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[ROH] = 0,55 \text{ mol L}^{-1}$, a 130°C , os dados experimentais de Storey and Sherman (2002) são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação	55
24	Relação entre a conversão e o tempo da PCL, $[t] = 24\text{h}$, $[M/C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação	56
25	Relação entre massa numérica numérica média e o tempo da PCL, $[t] = 24\text{h}$, $[M/C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação	57
26	Relação entre a massa molar mássica e a conversão da PCL, $[t] = 24\text{h}$, $[M/C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação	57
27	Relação entre a polidispersidade e a conversão da PCL, $[t] = 24\text{h}$, $[M/C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação	58
28	Variação entre a conversão e o tempo (16 horas de reação) da PCL para diferentes valores de $[ROH]$, $[M/C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação	59
29	Variação entre a massa molar mássica e a conversão da PCL para diferentes valores de $[ROH]$, $[M/C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação	60
30	Relação entre a massa molar mássica e a conversão após ajuste da concentração de impureza, $[M/C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação	61
31	Relação entre massa numérica média e o tempo (1 hora) após ajuste da concentração de impureza, $[M/C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação	61
32	Relação entre a polidispersidade e a conversão após ajuste da concentração de impureza, $[M/C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação	62
33	Relação entre a conversão e o tempo (1 hora) após ajuste da concentração de impureza, $[M/C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação	62
34	Efeito da impureza na conversão do monômero. $[ROH]=0.032 \text{ mol L}^{-1}$; $[ROH-50\%]=0.018 \text{ mol L}^{-1}$ e $[ROH+50\%]=0.064 \text{ mol L}^{-1}$	63
35	Efeito da impureza na concentração do iniciador. $[ROH]=0.032 \text{ mol L}^{-1}$; $[ROH-50\%]=0.018 \text{ mol L}^{-1}$ e $[ROH+50\%]=0.064 \text{ mol L}^{-1}$	64
36	Efeito da impureza na concentração do ácido octanoico. $[ROH]=0.032 \text{ mol L}^{-1}$; $[ROH-50\%]=0.018 \text{ mol L}^{-1}$ e $[ROH+50\%]=0.064 \text{ mol L}^{-1}$	64
37	Efeito da impureza na concentração da massa molar mássica média da PCL. $[ROH]=0.032 \text{ mol L}^{-1}$; $[ROH-50\%]=0.018 \text{ mol L}^{-1}$ e $[ROH+50\%]=0.064 \text{ mol L}^{-1}$	65

38	Variação entre a conversão e o tempo (1 hora) para diferentes valores de [A]; [C] constante. Os dados experimentais são os círculos e a linhas tracejadas a simulação	66
39	Variação entre a massa molar mássica média e o conversão para diferentes valores de [A]; [C] constante. Os dados experimentais são os círculos e a linhas tracejadas a simulação	66
40	Variação entre a conversão e o tempo (16 horas) para diferentes valores de [C]; [A] constante. Os dados experimentais são os círculos e a linhas tracejadas a simulação	67
41	Variação entre a massa molar mássica média e a conversão para diferentes valores de [C]; [A] constante. Os dados experimentais são os círculos e a linhas tracejadas a simulação	67
42	Variação entre a massa molar mássica média e a conversão para diferentes valores de [C] e [A]. Os dados experimentais são os círculos e a linhas tracejadas a simulação	68
43	Variação entre a conversão e o tempo para diferentes valores de [C] e [A]. Os dados experimentais são os círculos e a linhas tracejadas a simulação	68
44	Concentração de diferentes espécies x tempo durante a polimerização da CL com Sn(Oct) ₂ a 130°C	69
45	Conversão da PCL utilizando a nanocelulose e o 1-dodecanol para as mesmas relações de monômero x iniciador	70
46	Conversão da ϵ -caprolactona com 1-dodecanol como iniciador. Os círculos em vermelho são os dados experimentais e a linha continua a simulação	71
47	Conversão da ϵ -caprolactona com nanocelulose como iniciador. Os círculos em vermelho são os dados experimentais e a linha continua a simulação	71
48	Massa molar mássica média da ϵ -caprolactona com 1-dodecanol como iniciador. A linha continua é a simulação e os pontos experimentais 1 e 2 são os resultados do GPC.	72
49	Massa molar mássica média da ϵ -caprolactona com nanocelulose como iniciador. Os círculos em vermelho são os dados experimentais e a linha continua a simulação.	73

LISTA DE TABELAS

1	Características entre o PLA e o PET	23
2	Comandos de equações diferenciais ordinárias incluídas na biblioteca do Matlab	41
3	Descrição das etapas de polimerização por abertura de anel do PLA e da PCL	45
4	Coeficientes cinéticos utilizados na simulação	49
5	Comparação entre a massa molar ponderal média experimental do PLA com a simulação	52
6	Comparação entre a massa molar numérica média experimental do PLA com a simulação	53
7	Comparação entre a massa molar numérica média do PCL experimental com a simulação	53
8	Valores da Conversão e Massa molar ponderal média da PCL no período de 24h	56
9	Relação da viscosidade com a massa molar molar	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LA = Ácido láctico;
CL = ε -caprolactona;
PLA = Poli ácido láctico;
PCL = Poli(ε -caprolactona);
PBS = Poli (butileno succinato);
PBSA = Poli (butileno succinato-co-adipato);
PBAT = Poli (butileno) co-tereftalato;
ROP = Polimerização po abertura de anel;
PHAs = Polihidroxiálcanoatos;
CNCs = Nanocristais de celulose;
BNC = Nanocelulose bacteriana;
NFC = Celulose nano fibrilar;
PET = Polietileno tereftalato;
FDA = U.S. Food and Drug Administration;
ASTM = American Society for Testing and Materials;
EDOs = Equações diferenciais ordinárias;
PVI = Problemas de valores iniciais;
PVCs = Problemas de valor de contorno;
Matlab = MATrix LABoratory;
EADs = Equações algébricas diferenciais;
DMF = Dimetilformamida;

LISTA DE SÍMBOLOS

A = Ácido;
[A] = Concentração de ácido;
[A₀] = Concentração inicial de ácido;
I = SnOR;
C = Catalisador, Sn(Oct)₂;
[C] = Concentração do Catalisador;
[C₀] = Concentração inicial de Catalisador;
ROH = Cadeias dormentes, Espécies com -OH;
[OH] = Concentração de Iniciador;
[OH₀] = Concentração inicial de Iniciador, 1-dodecanol;
D_n = Cadeias dormentes com *n* unidades de repetição;
[ROH_{imp}] = Concentração de impurezas;
k_{a1}, k_{a2} = Coeficientes de ativação do catalisador reversíveis;
k_d = Coeficiente da taxa de depropagação;
K_{eq,a} = Constante reversível de ativação do catalisador;
K_{eq,c} = Constante de equilíbrio de abertura de anel;
k_p = Coeficiente da taxa de propagação;
k_s = Constante da taxa de transferência de cadeia reversível;
k_{te} = Constante da taxa de transferência de cadeia intermolecular;
mmon = Massa molar do monômero ;
M = Monômero;
[M] = Concentração do monômero instantânea;
[M₀] = Concentração inicial do monômero ;
[M_{eq}] = Concentração de equilíbrio do monômero;
M_w = Massa molar mássica;
M_n = Massa molar numérica;
 $\overline{M_w}$ = Massa molar mássica média;
 $\overline{M_n}$ = Massa molar numérica média;
MWD = Distribuição molar;
D = Polidispersidade;
R* = Cadeias ativas;
[R*] = Concentração das cadeias ativas ;
R₀ = Ativação do catalisador;
R_n = Cadeias ativas com *n* unidades repetitivas;
t = Tempo;
T = Temperatura ;
λ₀, λ₁, λ₂, λ₃ = zero, primeiro, segundo, e terceiro métodos dos momentos da cadeia ativa, respectivamente;
μ₀, μ₁, μ₂, μ₃ = zero, primeiro, segundo, e terceiro métodos dos momentos da cadeia dormente, respectivamente;
η₀ é a viscosidade do solvente;
 \bar{v} é o volume específico parcial do polímero;
ρ é a densidade do solvente;
η viscosidade intrínseca;

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	21
2.2	POLI ÁCIDO LÁCTICO	22
2.2.1	MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PLA	25
2.3	POLI ε -CAPROLACTONA	26
2.4	ABERTURA DE ANEL	27
2.4.1	MECANISMO DE ABERTURA DE ANEL PARA POLIMERIZAÇÃO INICI- ADA POR $\text{Sn}(\text{OCT})_2$	30
2.4.2	CINÉTICA DA ABERTURA DE ANEL DO POLI ÁCIDO LÁCTICO	32
2.4.3	CINÉTICA DA ABERTURA DE ANEL DA POLI ε -CAPROLACTONA	34
2.5	NANOCELULOSE	35
2.6	MÉTODO DOS MOMENTOS	37
2.7	MÉTODOS NUMÉRICOS	39
2.7.1	MATLAB	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1	POLIMERIZAÇÃO DA ε -CAPROLACTONA	42
3.1.1	Materiais	42
3.1.2	Polimerização	42
3.2	ANALISE DA POLICAPROLACTONA	43
3.2.1	Cromatografia de Permeação em Gel	43
3.2.2	Viscosidade	43
3.3	DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO	44
3.4	DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA COMPUTACIONAL	48
3.5	SIMULAÇÃO, VALIDAÇÃO E AJUSTE DE PARÂMETROS	48
4	RESULTADOS	49

4.1	TESTES DE CONFIABILIDADE DO PROGRAMA COMPUTACIONAL . . .	50
4.2	POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DA PCL	55
4.2.1	O IMPACTO DA HIDROXILA NA POLIMERIZAÇÃO	58
4.2.2	ESTUDO PARAMÉTRICO DO SISTEMA	65
4.3	PCL e NANOCELULOSE	69
5	CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	75
5.1	CONCLUSÃO	75
5.2	TRABALHOS FUTUROS	76
6	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros derivados do petróleo beneficiaram a humanidade de várias maneiras. Os plásticos à base de petróleo podem ser descartáveis e altamente duráveis, dependendo de sua composição e aplicação específica. No entanto, o descarte de itens feitos de plásticos à base de petróleo, como utensílios de fast-food, contêineres de embalagem e sacos de lixo cria um problema ambiental. Assim, a síntese de polímeros biodegradáveis foi estimulada para preencher a necessidades de novos materiais (Fernández et al., 2012).

Os polímeros biodegradáveis podem ser divididos em duas categorias: derivados de petróleo e derivados de microrganismos. Os polímeros biodegradáveis derivados de petróleo apresentam boas propriedades mecânicas e são relativamente baratos de produzir (Sin et al., 2012b). Estão inclusos principalmente poliésteres alifáticos, como poli(caprolactona) (PCL), poli (butileno succinato) (PBS), poli (butileno succinato-co-adipato) (PBSA) e outros copoliésteres alifáticos e copoliésteres alifáticos, como o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) (Jiang and Zhang, 2013). Entretanto, o custo de produção desses polímeros é muito sensível à flutuação dos preços do petróleo bruto e causam impactos ambientais.

Já os polímeros biodegradáveis derivados de fontes renováveis utilizam a bio-atividade de bactérias em produtos vegetais de conversão, tais como amido, no produto de partida para polimerização (Sin et al., 2012b). O poli(ácido láctico) (PLA) e os polihidroxialcanoatos (PHAs) representam os dois polímeros biodegradáveis mais importantes derivados de recursos renováveis. Eles são termoplásticos e apresentam propriedades mecânicas e processabilidade semelhantes às de alguns polímeros à base de petróleo (Jiang and Zhang, 2013).

Poliésteres sintetizados a partir de monômeros de éster cíclico (lactonas e dilactonas) encontraram ampla aplicação em implantes temporários utilizados em procedimentos cirúrgicos de osteossíntese, roscas cirúrgicas e fibras portadores de drogas de liberação controlada (Albertsson et al., 2009). Além disso, os poliésteres alifáticos preparados pela polimerização por abertura de anel (ROP) da lactona e lactídeos são polímeros versáteis com boas propriedades mecânicas, hidrolizabilidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade (Fernández et al., 2012). Polímeros como PLC e o PLA, têm sido usados para substituir alguns monômeros derivados do petróleo na fabricação de adesivos biodegradáveis de alta performance sensíveis à pressão (Dechy-Cabaret et al., 2009).

O PLA é muito utilizado para a fabricação de filamentos de impressora 3D e embalagens de produtos alimentícios (Performance et al., 2018). Já a PCL é empregada na fabricação de materiais cirúrgicos (pinos, parafusos, próteses) e no encapsulamento de medicamentos (Azimi et al., 2014). Além disso, ambos os polímeros apresentam boa estabilidade térmica, baixo custo de produção e foram aprovados pela FDA (Food and Drugs Administration).

Adicionalmente, o poli(ácido láctico) e a poli(ϵ -caprolactona) podem ter suas propriedades físicas e mecânicas modificadas através da utilização de reforços, entre eles destaca-se a celulose. Apesar de ser o polímero natural mais disponível do planeta, apenas recentemente a celulose

ganhou destaque como material nanoestruturado, na forma de nanocristais de celulose (CNCs) e celulose nano fibrilar (NFC) (Lin and Dufresne, 2014).

Pesquisas sobre o uso da nanocelulose para a produção de nanocompósitos poliméricos têm crescido bastante como uma alternativa aos tradicionais nanoreformadores em materiais compostos (De Mesquita et al., 2010). Em comparação com cargas inorgânicas, esses nanoreforços apresentam propriedades atraentes, como renovabilidade, baixo custo, elevada rigidez (que está relacionada à sua estrutura cristalina), biodegradabilidade e outras propriedades mecânicas específicas (Jonoobi et al., 2012).

Diferentes trabalhos e literaturas estudaram a polimerização do ácido láctico e da caprolactona, porém com o foco voltado para a parte experimental. Dada a importância crescente de materiais biodegradáveis, é necessário desenvolver uma maior compreensão dos mecanismos cinéticos envolvidos nas reações (Weng et al., 2015). Tais informações poderão fornecer meios para produzir poliésteres que possuam estruturas para aplicações específicas (Weng et al., 2015).

Os primeiros trabalhos voltados para o estudo cinético da polimerização por abertura de anel ésteres cíclicos, principalmente a ϵ -caprolactona e o ácido láctico, foram realizados por Baran et al. (1997); Kowalski et al. (2007); Penczek et al. (2000b). Em seus trabalhos foram propostos um modelo cinético das etapas de iniciação, propagação e terminação da polimerização, as forças intra e inter moleculares na reação, estudo sobre os catalisadores, entre outros fatores.

Posteriormente, outros trabalhos utilizaram do modelo cinético proposto e desenvolveram modelos matemáticos para prever o comportamento da polimerização. O primeiro trabalho que apresentou tanto um modelo matemático e cinético, como um modelo computacional foi do Yu et al. (2009) e Yu (2011). Baseados no modelo cinético de Kowalski et al. (2007) eles conseguiram prever o comportamento da polimerização por abertura de anel do L-lactídeo usando octanoato de estanho como catalisador e 1-dodecanol como iniciador numa faixa de temperatura variando entre 140 e 180°C. Os resultados de simulação mostram uma adesão satisfatória com os dados experimentais.

Já Pladis et al. (2014), desenvolveram um modelo matemático para a polimerização de L-lactídeo, na presença de octanoato de estanho, para a produção de PLLA de alta massa molar, em que se assume a não existência do iniciador (por exemplo, um álcool). Neste trabalho foi dada muita atenção na purificação dos reagentes e uma boa revisão da literatura sobre modelos matemáticos anteriores ao trabalho de Yu et al. (2009) também é apresentada em Pladis et al. (2014).

Finalmente, Weng et al. (2015) utilizaram o modelo de Yu et al. (2011) e desenvolveram um modelo matemático para representar a copolimerização em massa por abertura de anel do L,L-lactídeo e ϵ -caprolactona. Utilizou-se octanoato de estanho como catalisador e hidroxietil metil acrilato como iniciador. O efeito de diferentes relações entre os monômeros foi investigado com o modelo desenvolvido, e uma boa aderência entre o modelo e os dados experimentais foi observada. Porém, ainda não existe um trabalho com o foco no modelo matemático da polimerização da ϵ -caprolactona.

Os modelos matemáticos e computacionais propostos por esses trabalhos apresentam uma boa coerência com resultados experimentais. Entretanto, ainda existem muitas variáveis para serem exploradas, como por exemplo, a pureza dos reagentes, temperatura, adição de reforços na reação, entre outros.

Este trabalho se propôs a estudar a polimerização por abertura de anel do L-lactídeo e da ϵ -caprolactona e desenvolver um modelo matemático e um código computacional capaz de prever os resultados experimentais. Estudou-se o impacto que cada reagente tem sobre a massa molar ponderal mássica, numérica e polidispersidade da polimerização. Finalmente, estudou o impacto que impurezas tem computacionalmente, para isso foram feitas simulações com diferentes concentrações de $[-ROH_{imp}]$ e comparou os resultados com dados experimentais. Dessa maneira, este trabalho também teve como objetivos específicos:

- Desenvolver um modelo matemático e cinético da polimerização por abertura de anel do l-lactideo e da ϵ -caprolactona;
- Criar um código capaz de simular a polimerização por abertura de anel do l-lactideo e da ϵ -caprolactona;
- Utilizando os parâmetros da literatura validar a eficiência do programa;
- Ajustar o programa com resultados experimentais e verificar sua eficiência;
- Simular nano cristais de celulose como fonte de hidroxila;
- Ajustar e compará-la com resultados experimentais;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

A produção mundial de plásticos ainda continua a ser dominada por polímeros à base de petróleo, figura 1, porém nas últimas décadas a matriz polimérica tem mudado para uma fonte renovável e biodegradável (Xiao et al., 2006). Os principais fatores responsáveis por essa mudança são (i) preocupações ambientais (ii) impactos econômicas associadas à eliminação de resíduos e (iii) emissões de dióxido de carbono (CO₂) (Emadian et al., 2017).

Em 1970 os polímeros biodegradáveis começaram a receber atenção na academia como uma alternativa da dependência do petróleo para a produção de plásticos (Jiang and Zhang, 2013). Na década seguinte os primeiros “polímeros biodegradáveis” ou “polímeros compostáveis” começaram a ser comercializados, sendo que esta primeira geração normalmente era feita de poliolefinas misturadas com substâncias orgânicas (Rudnik, 2012). Assim, quando essas substâncias eram consumidas por micro-organismos o produto era quebrado em pequenas partículas, porém ainda não era totalmente biodegradável (Rudnik, 2012).

Com o passar das décadas a pesquisa de polímeros biodegradáveis foi impulsionada pelas indústrias farmacêuticas e alimentícias para a produção de materiais compatíveis com o organismo humano ou que eram completamente degradados pelo meio ambiente (Rudin and Choi, 2013).

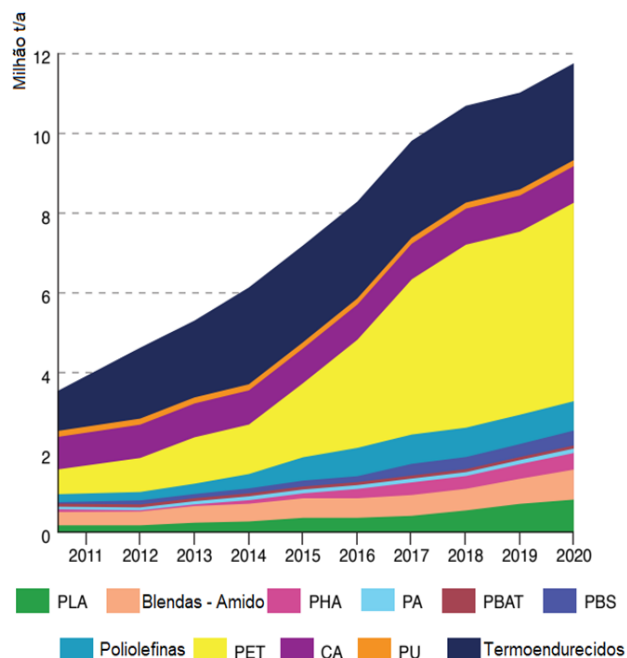


Figura 1: Evolução da produção de bio-polímeros: Avaliação entre 2011 e 2020, adaptado de Nova Institut (2013)

Biopolímeros têm a vantagem de reduzir impactos ambientais quando descartados após o uso, e como mostrado pela figura 2, tais compostos apresentam baixo nível de toxicidade, o que fazem deles compostos ideais para produtos alimentícios ou farmacêuticos (Rudin and Choi,

2013). Além disso, os bio-polímeros são uma possível alternativa aos polímeros tradicionais não-biodegradáveis quando a reciclagem for impraticável ou inviável (Mehta, 2006).

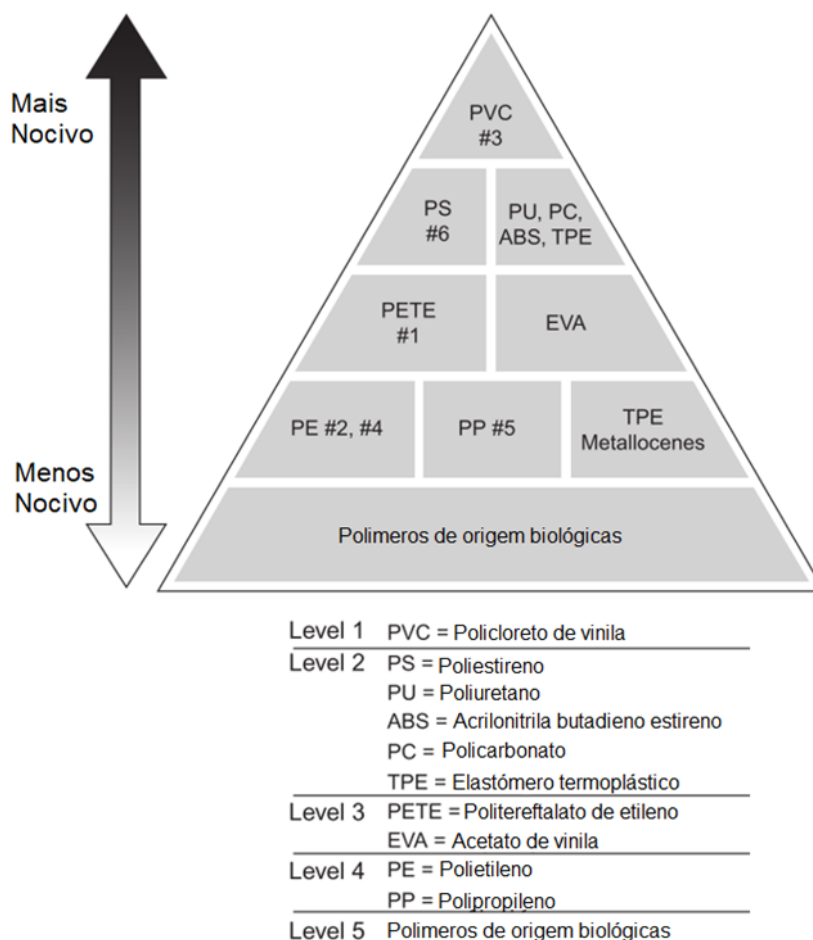


Figura 2: Escala da toxicidade dos polímeros, adaptado de Richards (2009)

O ranking da figura 2 foi baseado nos impactos nocivos à saúde e ao ambiente criados durante a produção, uso e descarte dos plásticos listados. Os códigos numéricos são utilizados na indústria para identificar a maioria dos plásticos.

Poli lactamos, tais como o poli(acido láctico), a poli(ϵ -caprolactona) e o poli(acido glicol) e seus co-polímeros são alguns exemplos de biopolímeros que são atrativos em termos ambientais e econômicos. Esses polímeros apresentam baixo custo de produção, tem boas propriedades físicas e mecânicas e são biocompatíveis (Martinez et al., 2012).

2.2 POLI ÁCIDO LÁCTICO

O poli (ácido láctico) (PLA) é um polímero biodegradável que possui uma variedade de aplicações (Sin et al., 2012a). Suas propriedades são relativamente semelhantes às do PET quando usados na produção têxtil ou de fibras, como demonstrado pela tabela 1. Ele tem sido amplamente utilizado nos campos biomédico e farmacêutico há várias décadas devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade (Mochizuki, 2010).

Tabela 1: Características entre o PLA e o PET

	Propriedades/Características	PLA	PET
Origem	Matéria prima	Milho	Petróleo
Propriedades Físicas	Densidade específica	1,25	1,34
	Índice de refração	1,40	1,58
Textura	Módulo de flexão (gf cm ² /cm)	0,068	0,122
	Módulo de cisalhamento (gf/(cm deg))	0,64	1,53
Gerenciamento da umidade	Cos θ (θ : contact angle)	0,254	0,135
	Absorção de água (wt%)	0,5	0,3
Retardante de chamas	Tempo de queima (min)	2	6
	Quantidade de fumaça gerada (m ³ /kg)	63	394
	LOI	24-30	20-21
	Calorias geradas na combustão (m ³ /kg)	4500	5500
Antibactericida	Bacteriostático	$\geq 5,9$	$< 2,2$
	Bactericida	$\geq 3,1$	< 0
Resistência à intempérie	Retenção da tenacidade (%) após 300h	95	60
Resistência à desvanecimento	Retenção do alongamento (%) após 100h	100	70

Fonte: Adaptado de Mochizuki (2010)

A síntese do poli (ácido láctico) pela polimerização por abertura de anel foi reportada pela primeira vez por Cyclic et al. (1932), entretanto, polímeros com baixas massas molares foram obtidos. Apenas em 1955, com as técnicas de purificação do lactídeo, polímeros com altas massas molares foram produzidos (Yu et al., 2009). Desde aquela época, diferentes catalisadores foram estudados para otimizar a produtividade da polimerização, e entre eles, o octanoato de estanho (Sn(Oct)₂), aprovado pela U.S. FDA, tem sido o mais estudado e utilizado (von Schenck et al., 2002).

O PLA de alta massa molar é sintetizado principalmente por polimerização de abertura de anel (ROP) do lactídeo. O lactídeo é o dímero cíclico do ácido láctico, e pode estar na forma de L-lactídeo, L, D-lactídeo (meso-lactídeo) e estereocomplexo D-lactídeo, figura 3 (Sin et al., 2012a).

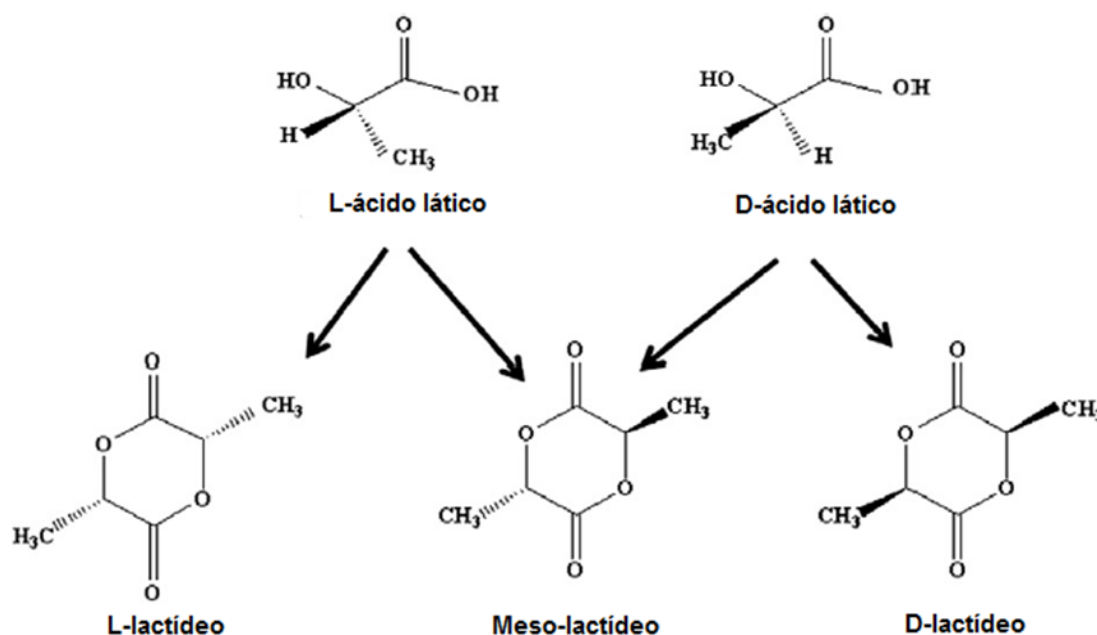


Figura 3: Estereoisômeros do ácido láctico e do lactídeo (adaptado de Madhavan Nampoothiri et al., 2010).

Outra maneira de sintetizar o PLA é através da poli condensação direta, que apresenta custos significativamente inferiores. Porém, o polímero preparado a partir dessa polimerização tem baixa massa molecular e propriedades mecânicas precárias e, portanto, não é adequada para muitas aplicações (Perego and Cella, 2010).

A maior parte do PLA produzido em todo o mundo é feito para aplicações domésticas, como vestuário, garrafas, copos e utensílios alimentícios. Todos esses produtos de PLA são direcionados para substituir os polímeros petroquímicos existentes, com a vantagem de que os produtos PLA possuem produção ecológica e são biodegradáveis após a eliminação (Sin et al., 2012a).

Os produtos a partir do PLA não são apenas biodegradáveis, mas também altamente funcionais devido às suas propriedades intrínsecas, como bacteriostático, retardador de chamas e resistência às intempéries quando comparadas com as fibras convencionais de poli (etileno tereftalato) (PET) (Mochizuki, 2010). Porém, o PLA vendido comercialmente apresenta baixa temperatura de transição vítrea (entre 45-60°C), assim sendo instável para aplicações com temperatura elevada (Cheng et al., 2009).

A biodegradabilidade do PLA foi explorada em muitas aplicações como redes de prevenção de ervas daninhas, redes de vegetais, potes de vegetação, cordas, fita adesiva e assim por diante. As propriedades importantes para essas aplicações são que a integridade estrutural é mantida em uso e que se decompõe no solo após o uso (Obuchi and Ogawa, 2010).

Na indústria de embalagens o PLA é utilizado em processos como modelagem por extrusão, modelagem por injeção, modelagem por sopro, extrusão de espuma, fabricação de fibras e não tecidos, fio monofilamentos, entre outros (Obuchi and Ogawa, 2010). Além disso, utilizando a

técnica de extrusão com cristalização induzida, o PLA pode ser fabricado com uma resistência térmica melhorada, resistência à tração, resistência ao impacto e alongamento, mantendo sua transparência (Obuchi and Ogawa, 2010).

Entretanto o PLA apresenta algumas desvantagens quanto ao seu uso. Quando utilizado para substituir polímeros a base de petróleo em aplicações industriais, o PLA apresenta menor degradabilidade (Tsuji, 2010). Além disso, usar o PLA diretamente como material para embalagem (sem modificações) resulta em um material quebradiço (Cheng et al., 2009).

Já na medicina o primeiro uso do PLA foi reportado em 1966 para a fixação de ossos, pois na época o polímero sintetizado apresentava baixa massa molar. Somente após avanços na purificação do l-lactídeo e da otimização do processo de abertura de anel, suas aplicações aumentaram (Suzuki et al., 2010). De acordo com Suzuki et al. (2010) as características mais importante para que um polímero possa ser utilizado na área médica são baixa toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e a mais importante, a taxa de degradação do polímero deve ser compatível com a taxa de regeneração do tecido afetado (Figura 4). Entretanto o

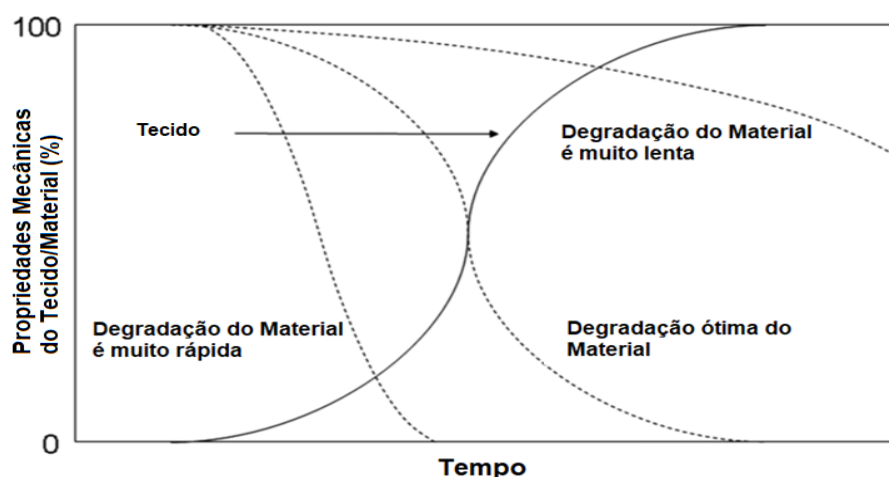


Figura 4: Mudanças nas propriedades mecânicas dos tecidos e implantes durante a regeneração do tecido. As linhas pontilhadas são referentes ao material polimérico, enquanto a linha sólida é referente ao tecido. Adaptado de Suzuki et al. (2010)

Devido ao lactídeo ser um isômero e apresentar 3 tipos de polímeros, o PLLA, PDLA e o PDLLA, sua composição final também afeta sua aplicabilidade para materiais cirúrgicos, pois enquanto o PLLA é um material semicristalino e demora mais de 2 anos para se degradar, o PDLLA é um material amorfo e demora somente 16 meses (Suzuki et al., 2010).

2.2.1 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PLA

Buscando compreender melhor a polimerização do l-lactídeo, alguns trabalhos começaram a investigar a cinética por trás da reação. Em uma série de trabalhos, Stanislaw Penczek, Andrzej

Duda e Adam Kowalski, propuseram modelos cinéticos que englobavam a etapa de iniciação, propagação, transferência de cadeia e cisão aleatória de cadeias (Duda and Kowalski, 2009b; Duda et al., 2000; Duda and Penezek, 1990; Kowalski et al., 2000, 1998; Penczek et al., 2000b, 1998). Entretanto, tais modelos eram incapazes de prever com exatidão a reação, sendo que somente em 2009, Yingchuan Yu e colaboradores, propôs adicionar aos modelos anteriores a etapa de transesterificação (Yu et al., 2009).

O modelo de Yang and Lin (2009) foi capaz de simular a ROP do PLA com alta precisão em temperaturas de até 130°C. Assim, continuando o seu trabalho, Yu (2011) apresentou um modelo para temperaturas de 140°C e superiores. Entretanto, em ambos os trabalhos, os autores notaram a presença de impurezas na reação. Essas impurezas eram partículas de água, presente na atmosfera, nos equipamentos e influenciavam a simulação quando calcularam a massa molar e a polidispersidade. Os autores calcularam a concentração da impureza na reação, mas não investigaram a fundo o impacto de tais impurezas em todo o processo.

Em 2014, Prokopios Pladis e sua equipe, propuseram um modelo que simulava a ROP do PLA utilizando a água como fonte de -OH (Pladis et al., 2014). Desse modo, a impureza fazia parte na reação. O modelo se mostrou promissor para prever o comportamento da reação, porem também não investigaram o impacto da impureza no processo.

2.3 POLI ϵ -CAPROLACTONA

A poli (ϵ -caprolactona) (PCL), ou simplesmente a policaprolactona, é um poliéster alifático, biodegradável, sintético que está atraindo muita atenção nos últimos anos, principalmente nas áreas biomédicas e farmacológicas (Azimi et al., 2014). Sua temperatura de fusão é aproximadamente 60°C e sua temperatura de transição vítrea próximo dos -60°C (McKeen, 2012).

Ela foi sintetizada no início da década de 1930, e logo ficou comercialmente disponível após a demanda de polímeros sintéticos que poderiam ser degradados por micro-organismos (Woodruff and Hutmacher, 2010). Como material comercial, as principais atrações da PCL são:

1. Sua aprovação pela Food and Drug Administration (FDA) para uso em humanos;
2. Biodegradabilidade;
3. Sua compatibilidade com uma ampla gama de outros polímeros;
4. Boa processabilidade que permite a fabricação de uma variedade de estruturas e formas;
5. A facilidade de processamento por fusão devido à sua alta estabilidade térmica;
6. Seu custo relativamente baixo.

A versatilidade do PCL é devido ao fato de que ele permite a modificação de suas propriedades físicas, químicas e mecânicas por copolimerização e tem sido utilizada em combinação com polímeros tais como propionato de celulose, acetato butirato de celulose, ácido polilático e

ácido poliláctico-ácido co-glicólico (Woodruff and Hutmacher, 2010). Além disso, observou-se que a copolimerização altera outras propriedades, tais como, a cristalinidade, solubilidade e o seu tempo de degradação (Azimi et al., 2014).

Entretanto, a PCL apresenta baixa adesão a células, devido sua superfície ser altamente hidrofóbica. Adicionalmente, devido a sua baixa temperatura de fusão o polímero final apresenta baixa resistência mecânica, necessitando de modificações antes de ser utilizada industrialmente (Rutkowska et al., 2002).

PCL pode ser sintetizado utilizando dois métodos, pela condensação do ácido 6-hidroxicaproico ou pela polimerização de abertura de anel (ROP) da ϵ -caprolactona cíclica. Já o monômero é tipicamente produzido pela oxidação da ciclo-hexanona com hidroxperóxido de acetilo (Cama et al., 2016). Semelhante ao poli ácido láctico, existem diferentes mecanismos para a polimerização por abertura de anel da PCL, os mais conhecidos são: aniônicos, catiônicos, de coordenação-inserção e radicais (Azimi et al., 2014). Cada método afeta a massa molar, a distribuição da massa molar, a viscosidade mássica, entre outras propriedades físicas e mecânicas.

A PCL tem uma degradação total de 2-4 anos (dependendo da massa molar inicial do polímero), e esta pode ser alterada por copolimerização com outras lactonas ou glicol-ídes/láctides (Woodruff and Hutmacher, 2010).

2.4 ABERTURA DE ANEL

Alguns polímeros são sintetizados através do processo de abertura de anel de estruturas cíclicas (em inglês denominado de ROP). O processo de polimerização desses compostos tem aspectos cinéticos e mecânicos de ambas as polimerizações por etapas ou cadeias (Södergård and Stolt, 2010). A figura 5, mostra diferentes polímeros que são preparados pela abertura de anel.

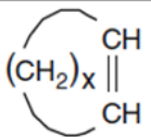
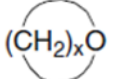
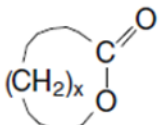
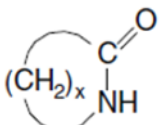
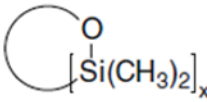
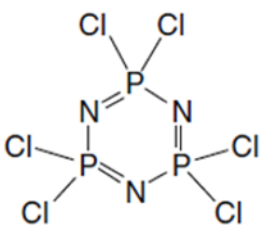
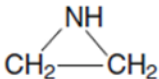
Tipo de Polímero	Unidade repetitiva do Polímero	Estrutura do Monômero	Tipo de Monômero
Polialcano	$\text{---}[\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_x]\text{---}$		Alcano Cíclico
Poliéter	$\text{---}[(\text{CH}_2)_x\text{O}]\text{---}$		Éter Cíclico
Poliéster	$\text{---}[(\text{CH}_2)_x\text{C}(=\text{O})\text{O}]\text{---}$		Lactona
Poliamida	$\text{---}[(\text{CH}_2)_x\text{C}(=\text{O})\text{NH}]\text{---}$		Lactama
Polissiloxano	$\text{---}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]\text{---}$		Siloxano Cíclico
Polifosfazeno	$\text{---}[\text{P}(\text{Cl})_2\text{N}]\text{---}$		Hexacloro-ciclotrifosfazeno
Poliamina	$\text{---}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}]\text{---}$		Azirideno

Figura 5: Principais polímeros produzidos por abertura de anel. Adaptado de Penelle (2009)

A conversão de monômeros cíclicos para polímeros lineares dependem de dois fatores igualmente importantes: as características termodinâmicas e cinéticas (Duda and Kowalski, 2009b). Segundo Su (2013), A estabilidade termodinâmicas de monômeros cíclicos dependem do número de membros dos anéis, e suas capacidades de deformação. Sendo que existem dois tipos de deformações, as angulares ou conformacionais.

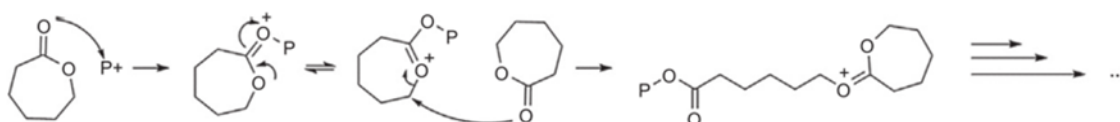
Adicionalmente, para a reação ocorrer, primeiramente o equilíbrio monômero - macromolécula deve ser deslocado para o lado direito (macromolécula), e em seguida deve existir o mecanismo de polimerização correspondente, que pode permitir a conversão das moléculas de monômero nas unidades de repetição de polímero, dentro do tempo de polimerização operável, como demonstrado pela figura 6 (Duda and Kowalski, 2009b). Aonde, M designa a molécula de monômero, e m é a unidade de repetição de macromolécula derivada do monômero M.



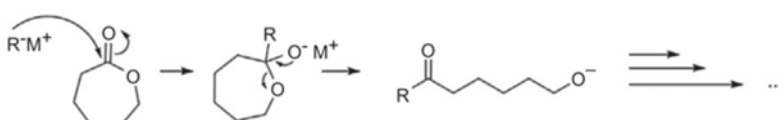
Figura 6: Esquema simplificado da abertura de anel de um monômero M

Dependendo do monômero, da relação entre catalisador e iniciador, e da natureza das espécies ativas, tem-se diversos mecanismos operando na abertura de anel (O dian, 2004). Os mecanismos (figura 7) mais comuns e presentes são: reações covalentes, iônicas (aniônicas ou catiônicas), coordenação-inserção (o qual vai ser utilizado nesse trabalho), radicalar, enzimática (Stridsberg et al., 2002).

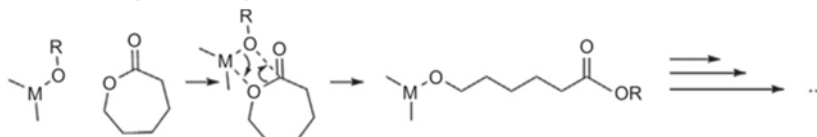
Mecanismo Catiônico de ROP



Mecanismo Aniônico de ROP



Coordenação-Inserção de ROP



ROP através de monomero ativado

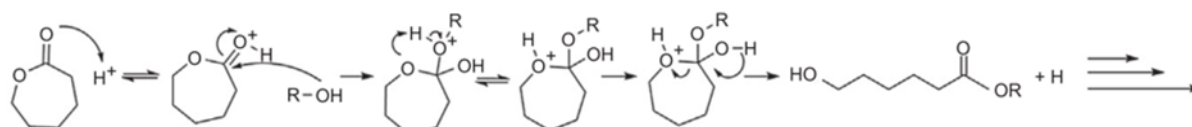


Figura 7: Diferentes mecanismos da polimerização por abertura de anel (adaptado de Stridsberg, Ryner and Albertsson, 2002).

Diferente de outros tipos de polimerizações quando o processo chega ao equilíbrio ainda há presente grandes quantidades de monômeros não reagidos, isso se deve ao fato de que, como demonstrado pela figura 8 a seguir, na etapa de propagação, o k_d é relativamente baixo em comparação ao k_p . Assim, foi definido um termo da concentração de equilíbrio do monômero, denominado como M_{eq} , e este é a razão entre k_d e k_p , e é utilizado para a medir capacidade termodinâmica da polimerização (Duda and Kowalski, 2009a).

A reação entre o monômero e os agentes iniciadores resultam em espécies ativas capazes de adicionar novos monômeros nas moléculas, como demonstrado pela figura 8, porém tais reações devem acontecer rapidamente, sem dar tempo de que reações secundárias aconteçam, como

terminações ou transferências de monômeros, intra ou inter moleculares (Duda and Kowalski, 2009a).

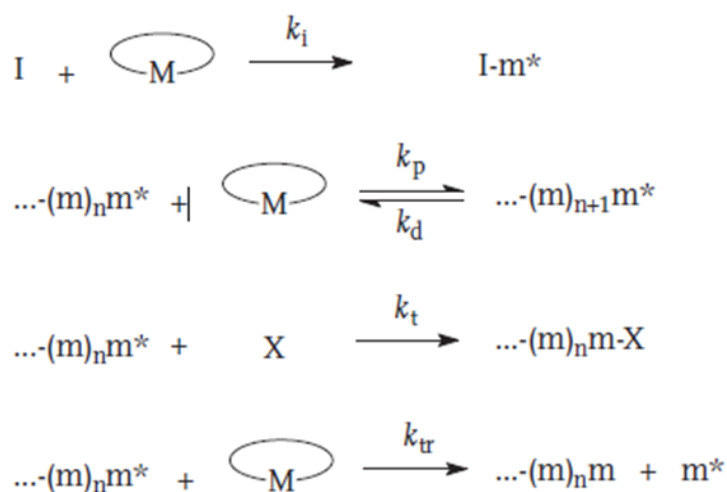


Figura 8: Etapas de Iniciação, Propagação, Terminação e Transferência de Cadeias na ROP de um monômero M

Onde I denota o agente iniciador, m^* é a espécie ativa, X é o agente de término e k_p , k_d , k_t , k_{tr} são as constantes de velocidade de propagação, depropagação, terminação e transferência, respectivamente. Além disso, na maioria das reações de abertura de anel, o agente iniciador (I) são alcóxidos e carboxilatos metálicos (Penczek et al., 2000a).

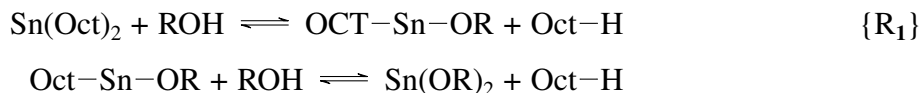
O processo é muito sensível à variação de temperatura e concentrações, e não segue um padrão linear. Isto significa que se duplicarmos a quantidade de catalisador não fará com que o processo seja concluído na metade do tempo. O mesmo ocorre com a concentração do iniciador, se dobrarmos a sua quantidade a massa molar final do polímero não será dividida pela metade (Larsen, 2013).

2.4.1 MECANISMO DE ABERTURA DE ANEL PARA POLIMERIZAÇÃO INICIADA POR $\text{Sn}(\text{OCT})_2$

Para as reações de ésteres cíclicos, como no caso da ε -caprolactona e L,L-lactídeo, o alcóxido mais utilizado é o octanoato de estanho $\text{Sn}(\text{O}(\text{O})\text{CCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$, também conhecido como $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, equação R₁ (Sosnowski and Lewinski, 2015). Ele já é amplamente difundido na indústria, é hidroliticamente mais estável (mais fácil de manusear), reage bem na transesterificação e é um aditivo aprovado pela *American Food and Drug Administration* (FDA) (von Schenck et al., 2002).

A atividade do octanoato de estanho está diretamente correlacionada com a presença de um co-iniciador com prótons livres, que ocorre pela adição de uma fonte de hidroxila ou devido a impurezas como água (umidade) ou o ácido octanoico (Lecomte and Jérôme, 2004). Além disso, a polimerização sem a presença de um co-iniciador ocorre muito lentamente e a taxa de

reação dependerá majoritariamente da pureza do octanoato de estanho, sendo que quanto maior a pureza menor a taxa de polimerização (Penczek et al., 2000a).



Se há presença de água na etapa de iniciação, ROH/Sn(Oct)₂, então na etapa de propagação o octanoato de estanho será convertido para moléculas dormentes com grupos terminais com cadeias de hidroxilas (Lecomte and Jérôme, 2004). Dessa maneira as taxas de polimerização aumentam quase linearmente com baixas relações de ROH/Sn(Oct)₂, isso faz com que a taxa de iniciação ocorra rapidamente, mas a etapa de propagação lentamente (Duda et al., 2000).

Os mecanismos de iniciação, propagação e a formação de grupos terminais são descritos pelas equações R₂ a R₇ (Penczek et al., 2000b).

Iniciação:

Formação do iniciador:



Adição do monômero:



Onde o M é o éster cíclico e o m a unidade repetitiva.

Propagação:



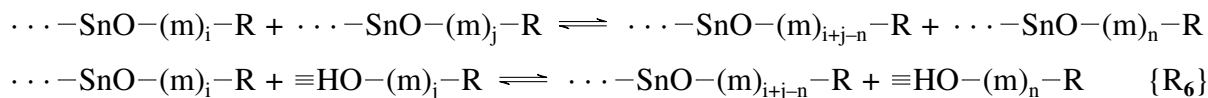
Transferência reversível de cadeia:

O ROH em excesso na etapa de iniciação reage com o polímero e começa uma nova cadeia



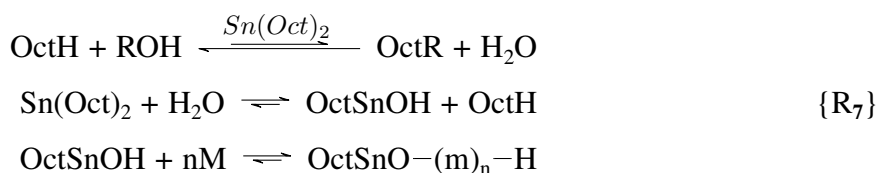
Após a etapa de propagação, podem ocorrer reações de transferências de cadeias como a troca de álcool, acidólise, intramolecular (*back-biting*) e intermolecular (transesterificação) éster-éster (Penczek et al., 1998). Essas reações não impactam no número molar do polímero final (Mn), mas sim na massa molar do mesmo (Mw) (Yu et al., 2014).

No caso da polimerização de ésteres cíclicos, as reações de transesterificação (reação 6) são bastantes evidentes, pois o final da cadeia está reagindo com o éster de ligação no interior de outra cadeia (ativa ou dormente), o que gera discrepâncias na massa molar (Yu et al., 2009).



Esterificação dos grupos terminais de hidroxilas:

Assumindo que o processo é irreversível e que todo o agente de ROH é consumido, a proporção de grupos esterificados é limitada pela quantidade de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ inicial (Penczek et al., 2000b)



2.4.2 CINÉTICA DA ABERTURA DE ANEL DO POLI ÁCIDO LÁCTICO

Como já discutido, o PLA pode ser produzido por duas diferentes rotas (figura 9), por condensação direta do ácido láctico ou pela conversão do ácido láctico em lactídeo seguido de sua abertura de anel (Groot et al., 2010). A abertura de anel do poli ácido láctico pode ser realizada em solução ou no estado fundido do lactídeo através de vários mecanismos, como coordenação-inserção, catiônica, aniônica, dependendo do catalisador aplicado (Piaux et al., 2007).

A rota mais utilizada comercialmente é através da abertura de anel do lactídeo, pois diferente da policondensação direta, aonde a água quebra as ligações entre os oligômeros, na abertura de anel, a água é retirada do sistema ao transformar o ácido láctico em lactídeo, assim produzindo um polímero com melhores propriedades físicas e mecânicas (Södergård and Stolt, 2010).

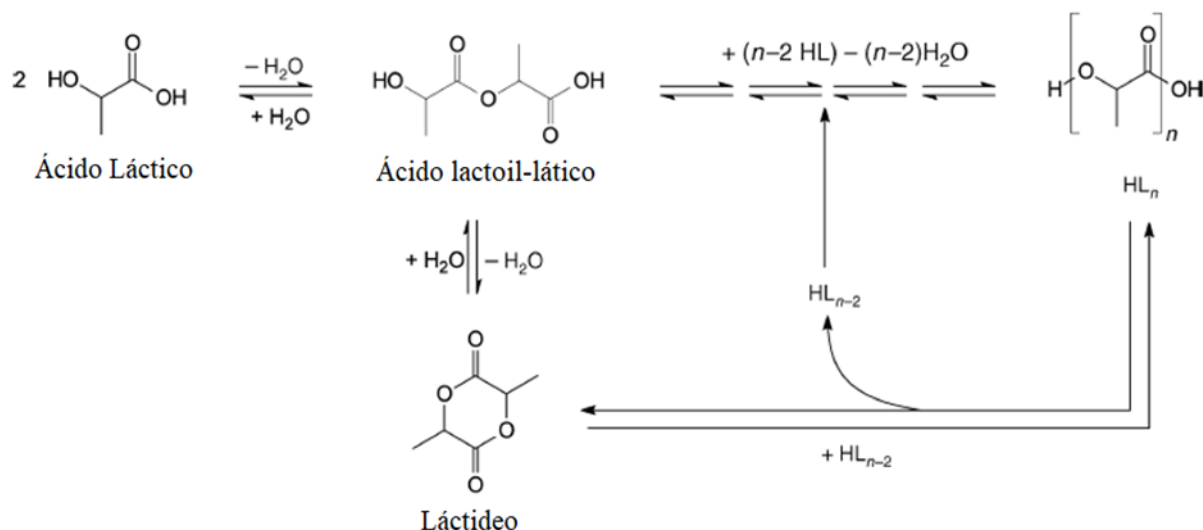


Figura 9: Rotas da polimerização por abertura de anel do ácido láctico

Segundo (Kowalski et al., 2000), método de polimerização por abertura de anel do lactídeo mais utilizado é por coordenação-inserção, ilustrado pela figura 12. Nesse método o catalisador reagem com uma fonte de hidroxila e assim gera o iniciador (a). Após essa etapa, o iniciador irá reagir com o lactídeo e resultará no monômero ativado, este por sua vez irá interagir com outras moléculas de lactídeo (propagação) e irá produzir um polímero de cadeia n (b-c). Após o término da propagação, inicia-se a etapa de transferência de cadeia seguido da transesterificação das cadeias do PLA e por fim, após todo lactídeo ativo ser consumido, têm-se o término da reação com um polímero de cadeia n e o iniciador em sua forma ativa inicial.

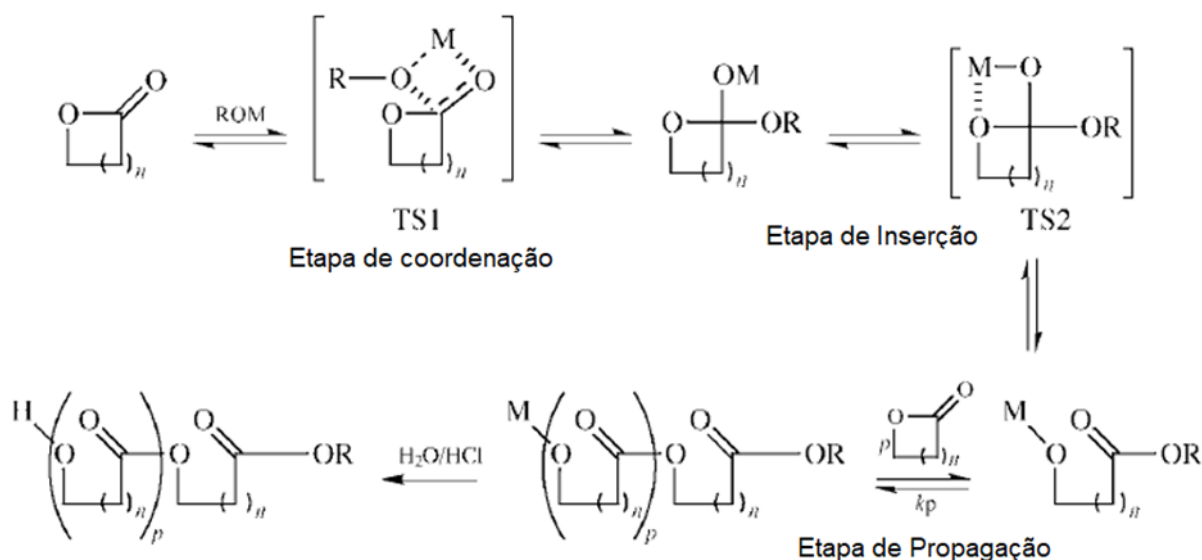


Figura 10: Polimerização por coordenação-inserção do ácido láctico. Adaptado de Kowalski et al. (2000)

2.4.3 CINÉTICA DA ABERTURA DE ANEL DA POLI ϵ -CAPROLACTONA

O mecanismo mais comum para a síntese da policaprolactona é a polimerização por coordenação inserção, como descrito pelas figuras 10 e 11 (Larsen, 2013).

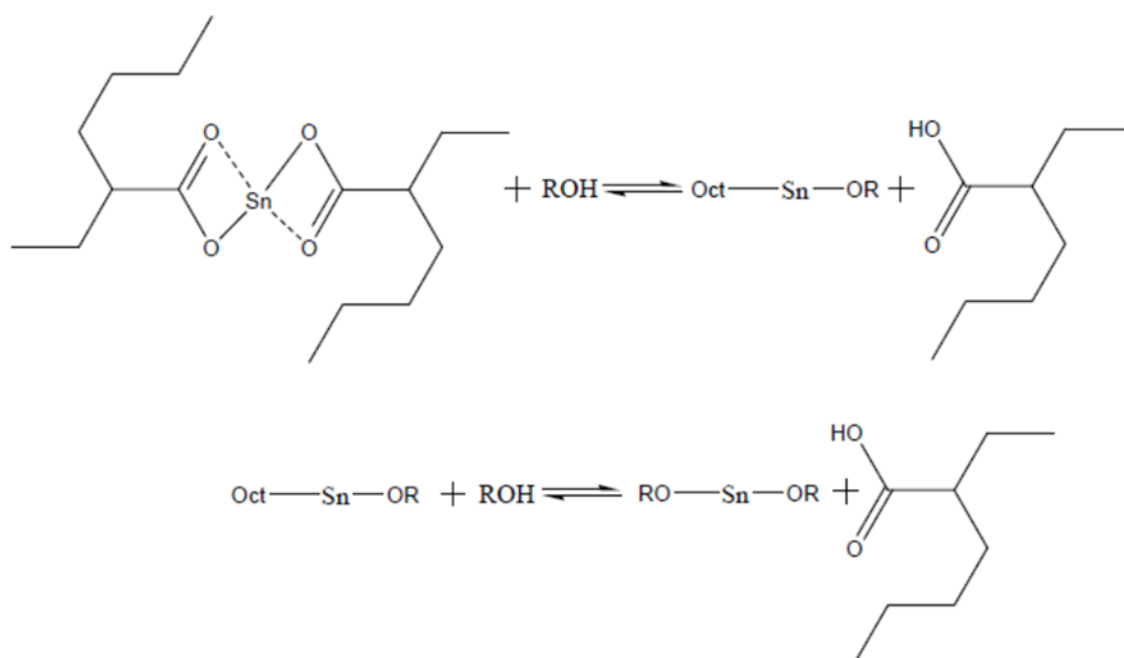


Figura 11: Interação entre o Octanoato II de Estanho com o grupo álcool (Larsen, 2013)

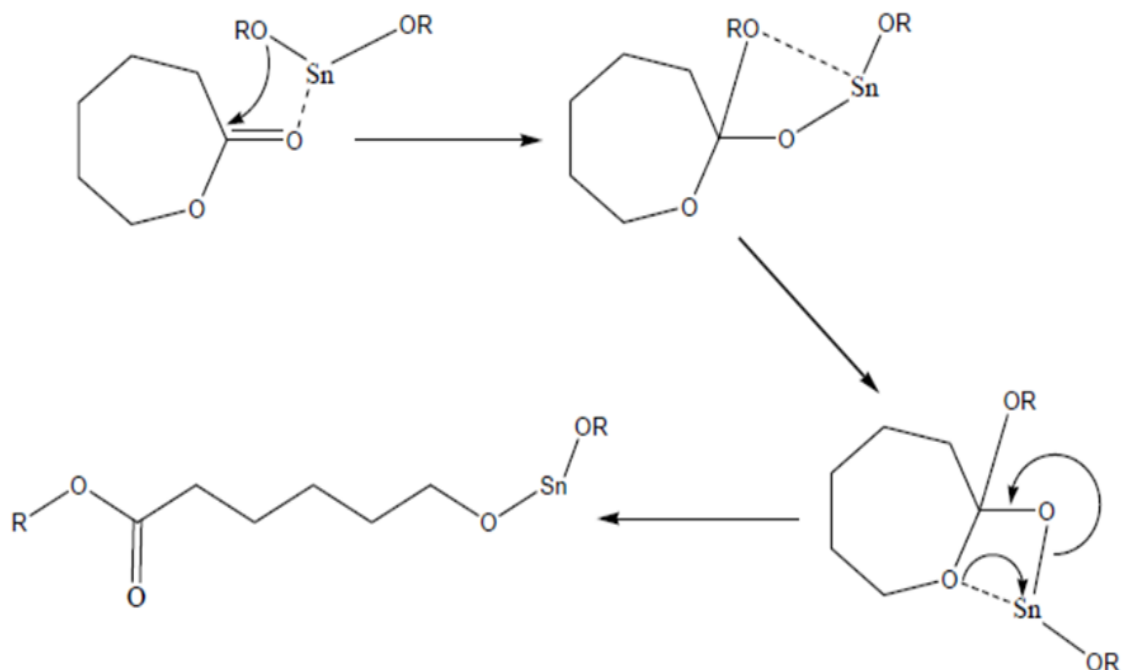


Figura 12: Polimerização por abertura de anel da PCL iniciada pelo Octanoato II de Estanho (Larsen, 2013)

Teoricamente o processo continua até o monômero ser totalmente consumido, porém dependendo da temperatura, pode ocorrer a esterificação das cadeias finais, resultando no término do processo. Outro fator que pode ocorrer é a transesterificação, no qual o polímero pode se ligar ao ácido octanoico e inativar permanentemente o sítio de propagação (Larsen, 2013).

Além disso, segundo Kowalski et al. (2005), na presença de nitrogênio, após o relativo rápido período inicial, a taxa de polimerização pode diminuir. Isso ocorre pois há a formação de um complexo cíclico, intramolecular de nitrogênio-alcóxido/estanho, resultando em espécies dormentes, como demonstrado pela Figura 13.

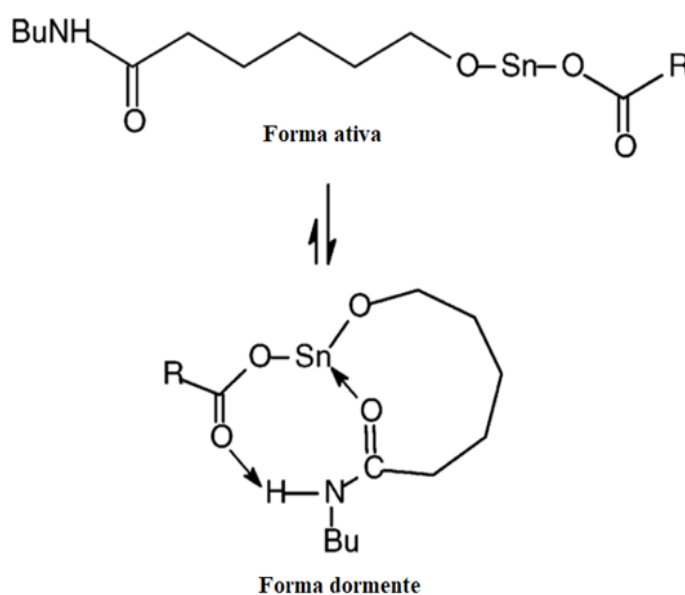


Figura 13: Formação de espécies dormentes na polimerização de esteres cíclicos. Adaptado de Duda and Kowalski (2009b)

A etapa de esterificação ocorre quando a polimerização termina e em elevadas temperaturas (acima de 135°C). Nessa etapa os grupos com finais de hidroxila podem ser funcionalizados de diversas maneiras (Larsen, 2013). Como qualquer esterificação, isso pode ser feito fazendo reagir um álcool com um ácido carboxílico, o que remove o grupo hidroxila ativo do polímero, fechando-o com um grupo éster (Javakhishvili, 2010).

2.5 NANOCELULOSE

Nos últimos anos, os nanomateriais de origem renovável, especialmente os lignocelulósicos, ganharam muita atenção como alternativa aos nano-reforços tradicionais em materiais compósitos (Jonoobi et al., 2012). Em comparação com os enchimentos inorgânicos, esses nanorefinores apresentam propriedades atraentes, como renovabilidade, baixo custo, biodegradabilidade e altas propriedades mecânicas específicas (Jonoobi et al., 2012).

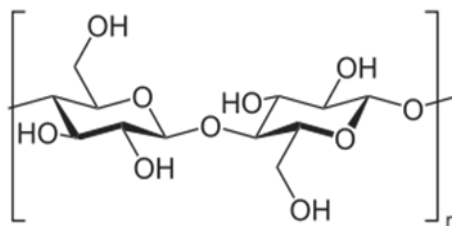


Figura 14: Estrutura química da celulose

De acordo Habibi (2014), dependendo das características morfológicas as fibras de celulose, figura 14, podem ser classificadas em três tipos:

1. As fibras dissociadas transversalmente nas regiões amorfas presentes ao longo do seu eixo levando a fragmentos de haste nanométricos e altamente cristalinos sem defeito, referidos a seguir como nanocristais de celulose (CNCs).
2. Através do cisalhamento mecânico, as fibras de celulose podem ser desintegradas lateralmente em suas unidades de nano-escala sub-estruturais (nanofibrilas) resultando em celulose nano-fibrilada (CNFs).
3. O último biomaterial nanométrico também pode ser biossintetizado através de micro-organismos e é bem conhecido como nanocelulose bacteriana (BNC).

As nanofibras de celulose (CNFs) atraíram considerável atenção como material ecológico, inovador e distintivo para ser parcialmente substituído por uma variedade de produtos fósseis (Hishikawa et al., 2017).

Os CNFs são isolados diretamente como uma forma nativa de vários recursos de biomassa sustentáveis amplamente disponíveis, como fibras de madeira e celulose bacteriana, sem dissolver após tratamentos químicos e normalmente com menos de 50 nm de largura e mais de 100 na relação de aspecto (Hishikawa et al., 2017).

Para o tratamento mecânico são amplamente utilizadas três tecnologias, a homogeneização (por meio de um homogeneizador Manton-Gaulin, por exemplo), microfluidização e micro-moagem, (Habibi, 2014). Porém, a dispersão homogênea de nanocelulose em alguns polímeros é difícil de se realizar devido à alta polaridade da superfície de celulose e a baixa compatibilidade interfacial resultante com a matriz de polímeros (Jonoobi et al., 2012). Sendo que seu comportamento hidrofílico é atribuído aos grupos hidroxila que estão localizados na superfície das fibras de celulose.

Segundo Chakrabarty and Teramoto (2018) os nanocristais de celulose apresentam grupos -OH na sua forma natural que conseguem realizar a abertura de anel da ϵ -caprolactona. Porém, devido a fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose, a maioria grupos de hidroxilas na estrutura da celulose não conseguem reagir (He et al., 2012). Assim, existem inúmeros trabalhos na literatura que exploram a realizar modificações na superfície da nanocelulose para aumentar sua compatibilidade.

2.6 MÉTODO DOS MOMENTOS

É um método matemático que pode ser utilizado para a análise de problemas dinâmicos, processos estocásticos e problemas aonde a variação dos indivíduos com o tempo é muito complexa (Hansen et al., 2000). Na produção de polímeros esse método permite o cálculo das massas moleculares dos polímeros ramificados, para a copolimerização, polimerização em bloco, para o cálculo de polímeros cuja a variação da massa molar das cadeias seja grande, ou para reações que há muitas variáveis no reator que afetam a massa molar final.

A maior vantagem da utilização do método dos momentos é a sua capacidade de simplificar grandes números de equações de balanços de massa para valores mais manejáveis, porém deve-se ressaltar que tal método não calcula o valor absoluto de cada cadeia ou variável (M_w , M_n , D), mas sim sua média ($\overline{M}_w, \overline{M}_n, (D)$) (Mastan and Zhu, 2015).

O método dos momentos pode ser definido como:

$$Y_i \equiv \sum_{n=0}^{\infty} n^i [P_n^*] \quad (Eq. 1)$$

Aonde Y_i é o momento de ordem i que pode denominar o polímero vivo (ativo), dormente, morto, entre outros. O n é o número de repetições da unidade, i é a sua ordem e o P_n^* é o polímero com o comprimento de cadeia n .

Conforme demonstrado pela figura 15, o primeiro passo para aplicar o método dos momentos é definir as equações elementares. Após defini-las, então escreve-se o balanço de massa para cada população envolvida no processo. Por fim, aplica-se o método dos momentos. As equações 2-3 demonstram os primeiros passos do método.

$$Y_i \equiv \sum_{n=0}^{\infty} n^i [P_n^*]$$

$$\frac{dY_i}{dt} \equiv \sum_{n=0}^{\infty} n^i \frac{d[P_n^*]}{dt} \quad (Eq. 1.1)$$

$$\frac{dP_n^*}{dt} \equiv \frac{d[P_1^*]}{dt} + \sum_{n=2}^{\infty} n^i \frac{d[P_n^*]}{dt} \quad (Eq. 1.2)$$

Após utilizar a equação 3 para resolver os momentos, é possível calcular diferentes propriedades do polímero, tais como a massa molar média, o número molar médio, a polidispersidade média e a viscosidade média, entre outras, como demonstrado pelas eq. 4 - 10 Pladis et al. (2014).

- Fração molar numérica:

$$DP_n = \frac{\sum [Y_i^1]}{\sum [Y_i^0]} \quad (Eq. 2)$$

- Fração molar mássica:

$$DP_w = \frac{\sum[Y_i^2]}{\sum[Y_i^1]} \quad (Eq. 3)$$

- Polidispersidade:

$$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (Eq. 4)$$

- Numero molar médio:

$$\overline{M}_n = MW_M \frac{\sum[Y_i^1]}{\sum[Y_i^0]} \quad (Eq. 5)$$

- Massa molar média:

$$\overline{M}_w = MW_M \frac{\sum[Y_i^2]}{\sum[Y_i^1]} \quad (Eq. 6)$$

- Viscosidade mássica média:

$$\overline{M}_v = M_n \left(\frac{M_w}{M_n} \right)^{\frac{(1+\alpha)}{2}} \quad (Eq. 7)$$

- Fração molar:

$$N_\alpha = \frac{[Y_i^0]}{\sum[Y_i^0]} \quad (Eq. 8)$$

Onde α é o expoente de Mark-Houwink e Y_i^0 , Y_i^1 e Y_i^2 são todos os momentos de ordem 0, 1 e 2 do polímero, respectivamente. É importante ressaltar que para aplicar as equações 4-10 o sistema precisa ser em batelada. Além disso, se há outros polímeros envolvidos, tais equações deveram ser re escritas.

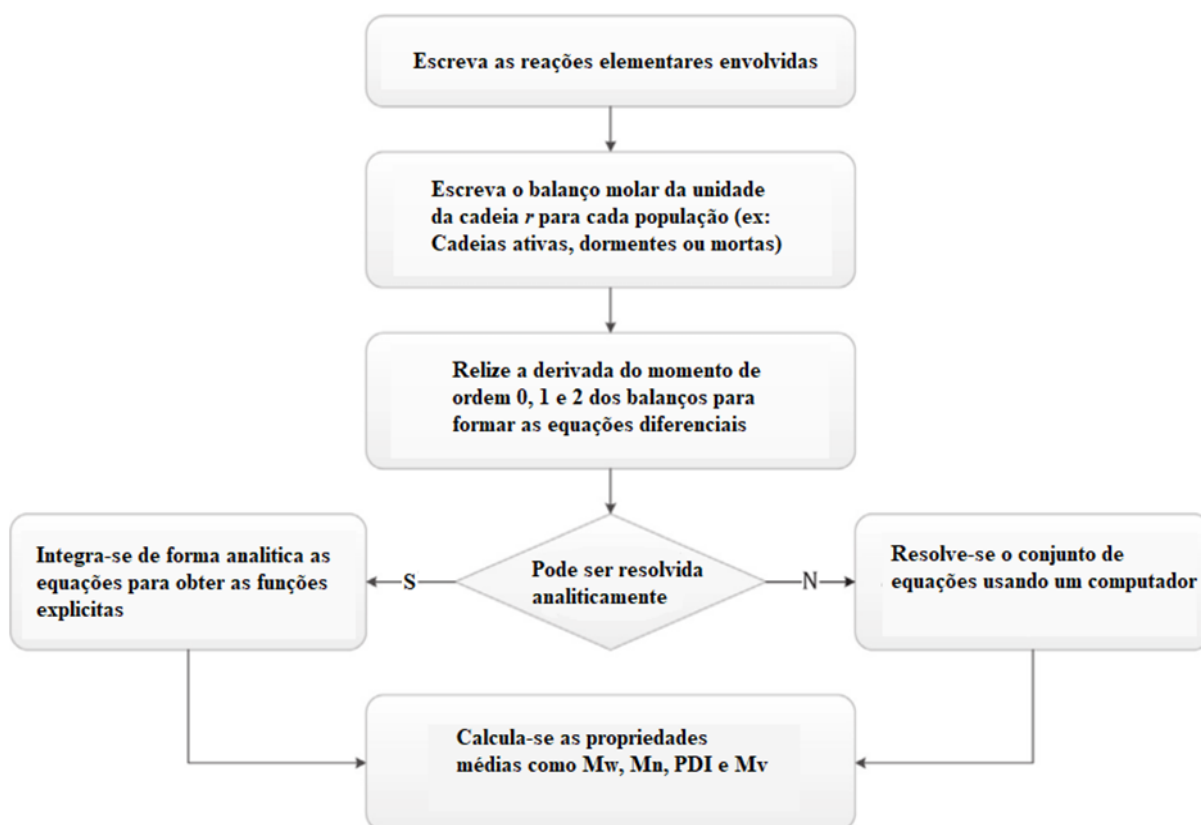


Figura 15: Fluxograma simplificado da aplicação método dos momentos adaptado de Mastan and Zhu (2015)

2.7 MÉTODOS NUMÉRICOS

Problemas que envolvem otimização, separação, transporte de massa, reação e controle de processos normalmente são resolvidos através de equações diferenciais ordinárias (EDOs), aonde estas podem ser classificadas entre: problemas de valores iniciais (PVI) e problemas de valor de contorno (PVC) (Dorfman and Daoutidis, 2017). Frequentemente, soluções exatas às equações diferenciais não estão disponíveis, e métodos numéricos são necessários para produzir aproximações bastante precisas das soluções reais (Bui, 2010).

Esses problemas então são resolvidos através de métodos numéricos, como método de Euler explícito, Corretor-Predictor, Runge-Kutta de 1 a 4 ordem, que são aplicados para problemas considerados flexíveis, ou estáveis. Já os métodos como método de Euler implícito, Adams Moulton, método de Gear, entre outros, são aplicados para problemas considerados rígidos, ou instáveis, aonde o valor do passo de integração é extremamente pequeno (Dorfman and Daoutidis, 2017).

2.7.1 MATLAB

Para a simulação do sistema, foi desenvolvido um programa computacional no Matlab. O Matlab (MATrix LABoratory) é um software desenvolvido pela MathWorks Inc. e trata-se de um

software interativo de alta performance voltado para o cálculo numérico. Ele pode ser utilizado para resolver problemas de valores iniciais de equações diferenciais ordinárias e de equações algébricas diferenciais (EADs).

Como mostrado pela tabela 2, o software já apresenta em sua biblioteca solvers que conseguem resolver problemas rígidos ou flexíveis, assim o usuário pode selecionar a opção mais rápida ou precisa para resolver o problema (Monk and Zhang, 2002). Adicionalmente o Matlab também permite modificar parâmetros internos do solver, como erro relativo e absoluto, tolerância, entre outros, através do comando *options* no momento de executar o comando (Monk and Zhang, 2002).

Tabela 2: Comandos de equações diferenciais ordinárias inclusas na biblioteca do Matlab

Categoria	Função	Descrição
Solvers para equações diferenciais ordinárias	ode45	Equações diferenciais flexíveis; método de ordem médio; método de Runge-Kutta
	ode23	Equações diferenciais flexíveis; método de baixa ordem; Método de Bogacki-Shampine
	ode113	Equações diferenciais flexíveis; método de ordem variável; Método de Adams-Bashforth Moulton
	ode15s	Equações diferenciais rígidas e EADs; método de ordem variável; Solucionador de ordem variável com base nas fórmulas de diferenciação numérica (NDFs)
	ode23s	Equações diferenciais rígidas; método de baixa ordem; Método baseado na formula modificada de Rosenbrock de ordem 2
	ode23t	Equações diferenciais moderadas e EADs; método de trapézio; Implementa o método de trapézio
	ode23tb	Equações diferenciais rígidas; método de baixa ordem; Implementa o método de trapézio usando o método de Runge-Kutta
Modificador de propriedades de ODEs	odeset	Cria/altera as estruturas das opções das EDOs
Funções de saída das ODEs	odeget	Traz os parâmetros das EDOs
	odeplot	Plota a serie temporal
	odephas2	Plota um gráfico bi dimensional
	odephas3	Plota um gráfico tri dimensional
	odeprint	Imprime a janela de comando

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Apesar da grande quantidade de trabalhos na literatura estudando experimentalmente a ROP do lactídeo como: Kowalski et al. (2000); Kricheldorf et al. (2000); Mazarro et al. (2012); NIJENHUIS et al. (1992); Puaux et al. (2007), existem poucos trabalhos na literatura que focam a modelagem matemática de tais sistemas.

Visando compreender melhor a cinética por trás das reações, a metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho foi dividida em duas partes:

1. Na primeira parte foi realizada experimentalmente a polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona utilizando diferentes tipos de iniciadores (Sem, 1-dodecanol, nanocelulose).
2. E na segunda parte foi desenvolvido de um modelo matemático da reação, um código computacional, e foi realizado simulações, ajustes de parâmetros e estudos paramétricos.

3.1 POLIMERIZAÇÃO DA ϵ -CAPROLACTONA

3.1.1 Materiais

A síntese da policaprolactona foram utilizados ϵ -caprolactona (97%), octanoato II de estanho ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) (92,5%), 1-dodecanol (99%), Dimetilformamida ou DMF (99%) e etanol anidro (99%) da *SIGMA-ALDRICH*. A nanocelulose foi adquirida da *CelluForce*.

3.1.2 Polimerização

As condições da síntese da PCL foram baseadas nos artigos de Yu (2011) e Pladis et al. (2014). Todas as reações foram realizadas em condições controladas e sob atmosfera de nitrogênio, para minimizar os efeitos da umidade nas reações. Além disso, todos os materiais foram cuidadosamente secados antes do procedimento experimental.

5 ml de ϵ -caprolactona foram introduzidas em um frasco de vidro de 20 ml, e foram pesados em uma balança analítica *Adventurer* da *OHAUS*. Em seguida o iniciador ¹ e um agitador magnético foram adicionados no recipiente que então foi agitado por 5 minutos sem aquecimento para homogenizar a amostra. Foi utilizado a celulose da *CelluForce* pois ela se mantém termicamente estável.

Após completar o tempo de agitação, adicionou-se 1% em massa do catalisador e o frasco foi imerso em um banho de óleo a temperatura constante de 130°C. A reação de polimerização foi realizada em 6 diferentes tempos (10;15;20;30;40 e 60 min) sobre uma atmosfera de nitrogênio constante (5 cm³/min) afim de se analisar a conversão.

Por fim, a solução foi transferida para um bquer de 50 ml contendo 20 ml de etanol anidro e foi levado para uma estufa a uma temperatura de 60°C por 24h. O polímero precipitou-se no fundo e o monômero não reagido foi removido com o etanol evaporado.

¹0,3 ml de 1-dodecanol; 0,2575g de nanocelulose; n/a

3.2 ANALISE DA POLICAPROLACTONA

Nesse trabalho foram utilizadas diferentes técnicas de análises afim de determinar a massa molar do polímero final.

3.2.1 Cromatografia de Permeação em Gel

Para realizar a cromatografia por permeação em gel primeiro calculou-se o Dn/Dc , para isso foram preparadas 6 padrões em Tetraidrofurano (THF) com concentrações variando de 0,5 até 4,0 mg/ml. As amostras analisadas seguiram o mesmo procedimento experimental que os padrões, mudando somente a concentração, para 1,5 mg/ml. Todas as amostras e padrões foram feitas em triplicata para maior confiabilidade de resultados.

O procedimento de preparo da amostras e padrões foi realizado da seguinte maneira:

1. Um balão volumétrico de 10ml foi tarado em uma balança analítica;
2. O polímero foi adicionado dentro do balão e foi pesado;
3. O balão foi completado com THF até a marca indicada e deixado 24h para solubilizar toda amostra;
4. Após 24h a solução foi filtrada utilizando uma seringa e um filtro de PTFE de 13mm com tamanho do poro de $0,45\mu\text{m}$ da *Analítica*.
5. A amostra então foi transferida para um vial de 1,5 ml e seguiu para análise.

3.2.2 Viscosidade

A análise da viscosidade intrínseca foi baseada nos estudos de Kattner et al. (2009); Koleske and Lundberg (1969) e utilizando a ASTM D2857 (ASTM, 1997).

Em um béquer de 100 ml foi adicionado diferentes massas de policaprolactona ² (15,10 e 5 gramas) que então foram diluídas em 50 ml de DMF. Um agitador magnético foi adicionado ao recipiente que então foi agitada por 10 minutos sem aquecimento.

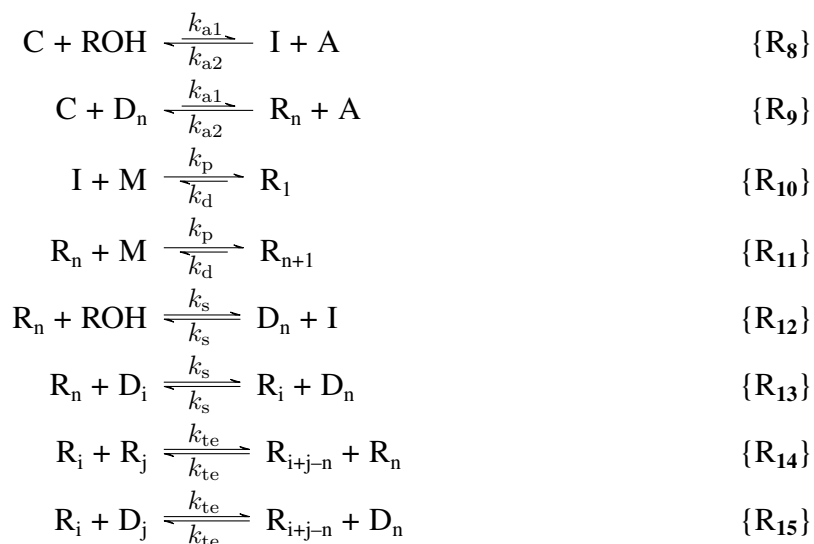
Ao finalizar o tempo de agitação, a solução foi transferida para um picnômetro de 100 ml aonde foi completada com DMF. A solução foi pesada 3 vezes em uma balança de precisão e então calculou-se o peso médio.

Em seguida transferiu-se a solução para um viscosímetro de Ostwald do tipo Cannon-Fenske de tamanho 50. O tempo de eluição foi medido 3 vezes e calculou-se a média. A temperatura de trabalho também foi medida já que a densidade do DMF muda de acordo com a temperatura.

²Amostras com e sem adição de nanocelulose

3.3 DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO

Para o desenvolvimento do modelo matemático, foi considerado o mecanismo cinético apresentado em Kowalski et al. (2000) e adaptado por Yu et al. (2009), conforme mostra as reações R₈ a R₁₅.



A tabela 3 abaixo descreve a reação que esta acontecendo em cada uma das etapas. Sendo que a concentração de ROH pode ser afetada pela umidade no sistema. Além disso, segundo Kargarzadeh et al. (2018), o grupo -OH livre na celulose consegue ativar o catalisador da reação, se tornando o iniciador.

Tabela 3: Descrição das etapas de polimerização por abertura de anel do PLA e da PCL

Reação	Descrição da reação	Referências
R ₈	Ativação do catalisador da reação (Sn(Oct) ₂) por uma fonte de hidroxila (ROH), formando SnOR (I) e o ácido octanoico (A)	65;66
R ₉	Reação entre o catalisador e uma cadeia dormente Dn	46;65;66
R ₁₀ e R ₁₁	Reação relacionada às etapas de propagação reversíveis, as quais afetam o comprimento da cadeia ativa	46;65;66
R ₁₂	Reação de interação entre a fonte de hidroxila e a cadeia ativa, resultando em um cadeia dormente e um novo grupo alcóxido	66
R ₁₃	Reação envolvendo a cadeia dormente	66
R ₁₄ *	Reação de transesterificação entre duas cadeias ativas	65;60
R ₁₅ *	Reação de transesterificação entre uma cadeia dormente e uma cadeia ativa	65;60

*As reações R₁₄ e R₁₅ são reações reversíveis secundárias que afetam a massa molecular de poli ésteres e poliaminas e são denominadas de reação de transesterificação. Em ambas as reações uma cadeia ativa esta interagindo com o final de uma cadeia e re começando a reação.

Com base no mecanismo apresentado nas equações R₈ - R₁₅, realiza-se o balanço de massa de cada espécie para se obter as reações que representam as variações com o tempo das seguintes espécies: catalisador (C), ácido octanóico (A), espécie ativa –SnOR (I), cadeias ativas (R), cadeias dormentes (D), álcool e espécies com OH (ROH), monômero (M). Além disso, aplica-se o método dos momentos (descritas no anexo) para se obter os momentos de ordem zero, um e dois dos polímeros vivos e momentos de ordem zero, um e dois dos polímeros dormentes, a fim de se calcular as massas molares dos polímeros.

Para a modelagem do sistema, será considerada polimerização em massa em reator batelada perfeitamente agitado e isotérmico com volume e densidade constante, sendo que as equações do modelo podem ser representadas por um sistema de Equações Diferenciais Ordinárias (EDOs), como mostra as equações *Eq. 9 - Eq. 15*.

A seguir estão descritas as equações completas para um reator batelada ideal:

$$\frac{dC}{dt} = -k_{a1}CROH + k_{a2}IA - k_{a1}C \sum_{n=1}^{\infty} D_n + k_{a2}A \sum_{n=1}^{\infty} R_n \quad (Eq. 9)$$

$$\frac{dA}{dt} = +k_{a1}CROH - k_{a2}IA + k_{a1}C \sum_{n=1}^{\infty} D_n - k_{a2}A \sum_{n=1}^{\infty} R_n \quad (Eq. 10)$$

$$\frac{dROH}{dt} = -k_{a1}CROH + k_{a2}IA - k_sROH \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_sI \sum_{n=1}^{\infty} D_n \quad (Eq. 11)$$

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dt} = & -k_pMI + k_dR_1 + k_{a1}CROH - k_{a2}IA + k_sROH \sum_{n=1}^{\infty} R_n \\ & - k_sI \sum_{n=1}^{\infty} D_n \end{aligned} \quad (Eq. 12)$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_pMI + k_pM \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_d \sum_{n=1}^{\infty} R_n \quad (Eq. 13)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{dt} = & +k_pMI - k_pMR_1 + k_dR_2 + k_{a1}D_1C - k_{a2}R_1A - k_sR_1ROH \\ & + k_sD_1I - k_sR_1\mu_0 + k_sD_1\lambda_0 + k_{te}R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)R_i \right) \\ & - k_{te}R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)D_i \right) \end{aligned} \quad (Eq. 14)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_n}{dt} = & +k_pR_{n-1} - k_pMR_n + k_dR_{n+1} - k_dR_n + k_{a1}D_nC - k_{a2}R_nA \\ & - k_sR_nROH + k_sD_nI - k_sR_n\mu_0 + k_sD_n\lambda_0 + k_{te}R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)R_i \right) \\ & - k_{te}\lambda_0(n-1)R_n + k_{te}\lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} R_i \right) + k_{te} \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} R_k \right) \\ & - k_{te}R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)D_i \right) + k_{te}\lambda_0 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)R_i \right) \end{aligned} \quad (Eq. 15)$$

$$\begin{aligned} \frac{dD_n}{dt} = & -k_{a1}D_nC + k_{a2}R_nA + k_sR_nROH - k_sD_nI + k_sR_n\mu_0 - k_sD_n\lambda_0 \\ & + k_{te}\lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} D_i \right) - k_{te}(n-1)D_n\lambda_0 \end{aligned} \quad (Eq. 16)$$

Finalmente, o sistema final de equações que foram utilizadas para o desenvolvimento do código computacional, está descrito pelas equações Eq. 17 - Eq. 26. Aonde, as equações de Eq.

15 e Eq. 16 foram substituídas pelas equações do momento Eq. 21 – Eq. 26. Já a equação vi, que representa a primeira cadeia viva formada foi desconsiderada, pois o número de cadeias final será muito maior, sendo seu impacto nulo para o cálculo final.

$$\frac{dC}{dt} = -k_{a1}CROH + k_{a2}IA - k_{a1}C \sum_{n=1}^{\infty} D_n + k_{a2}A \sum_{n=1}^{\infty} R_n \quad (\text{Eq. 17})$$

$$\frac{dA}{dt} = +k_{a1}CROH - k_{a2}IA + k_{a1}C \sum_{n=1}^{\infty} D_n - k_{a2}A \sum_{n=1}^{\infty} R_n \quad (\text{Eq. 18})$$

$$\frac{dROH}{dt} = -k_{a1}CROH + k_{a2}IA - k_sROH \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_sI \sum_{n=1}^{\infty} D_n \quad (\text{Eq. 19})$$

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dt} = & -k_pMI + k_dR_1 + k_{a1}CROH - k_{a2}IA + k_sROH \sum_{n=1}^{\infty} R_n \\ & - k_sI \sum_{n=1}^{\infty} D_n \end{aligned} \quad (\text{Eq. 20})$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_pMI + k_pM \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_d \sum_{n=1}^{\infty} R_n \quad (\text{Eq. 21})$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = +k_{a1}\mu_0C - k_{a2}\lambda_0A + k_pMI - k_s\lambda_0ROH + k_s\mu_0I \quad (\text{Eq. 22})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1}{dt} = & +k_{a1}\mu_1C - k_{a2}\lambda_1A + k_pMI + k_pM\lambda_0 - k_d\lambda_0 - k_s\lambda_1ROH + k_s\mu_1I \\ & - k_s\lambda_1\mu_0 + k_s\mu_1\lambda_0 - k_{te}\lambda_1(\mu_1 - \mu_0) + \frac{1}{2}k_{te}\lambda_0(\mu_2 - \mu_1) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 23})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2}{dt} = & +k_{a1}\mu_2C - k_{a2}\lambda_2A + k_pMI + k_pM(2\lambda_1 + \lambda_0) + k_d(\lambda_0 - 2\lambda_1) - k_s\lambda_2ROH \\ & + k_s\mu_2I - k_s\lambda_2\mu_0 + k_s\mu_2\lambda_0 + \frac{1}{3}k_{te}\lambda_0(\lambda_1 - \lambda_3) + k_{te}\lambda_1(\lambda_2 - \lambda_1) - k_{te}\lambda_2(\mu_1 - \mu_0) \\ & + \frac{1}{6}k_{te}(2\mu_3 - 3\mu_2 + \mu_1) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 24})$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = -k_{a1}\mu_0C + k_{a2}\lambda_0A + k_s\lambda_0ROH - k_s\mu_0I \quad (\text{Eq. 25})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1}{dt} = & -k_{a1}\mu_1C + k_{a2}\lambda_1A + k_s\lambda_1ROH - k_s\mu_1I + k_s\lambda_1\mu_0 - k_s\mu_1\lambda_0 + k_{te}\lambda_1(\mu_1 - \mu_0) \\ & - \frac{1}{2}k_{te}\lambda_0(\mu_2 - \mu_1) \end{aligned} \quad (\text{xxvi})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2}{dt} = & -k_{a1}\mu_2C + k_{a2}\lambda_2A + k_s\lambda_2ROH - k_s\mu_2I + k_s\lambda_2\mu_0 - k_s\mu_2\lambda_0 + k_{te}\lambda_2(\mu_1 - \mu_0) \\ & + k_{te}\lambda_1(\mu_2 - \mu_1) - \frac{1}{6}k_{te}\lambda_0(-4\mu_3 + 3\mu_2 + \mu_1) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 26})$$

3.4 DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA COMPUTACIONAL

Para solucionar o sistema de EDO's gerado da modelagem, será utilizado o método modificado de Rosenbrock de ordem 2 (ode23s). Sistemas poliméricos muitas vezes apresentam rigidez, desta forma, foi uma etapa deste projeto a definição do melhor método numérico para a solução do sistema de EDO's. A figura 16, exemplifica o passo a passo do programa para se calcular a massa molar mássica e numérica, a polidispersidade e a conversão.

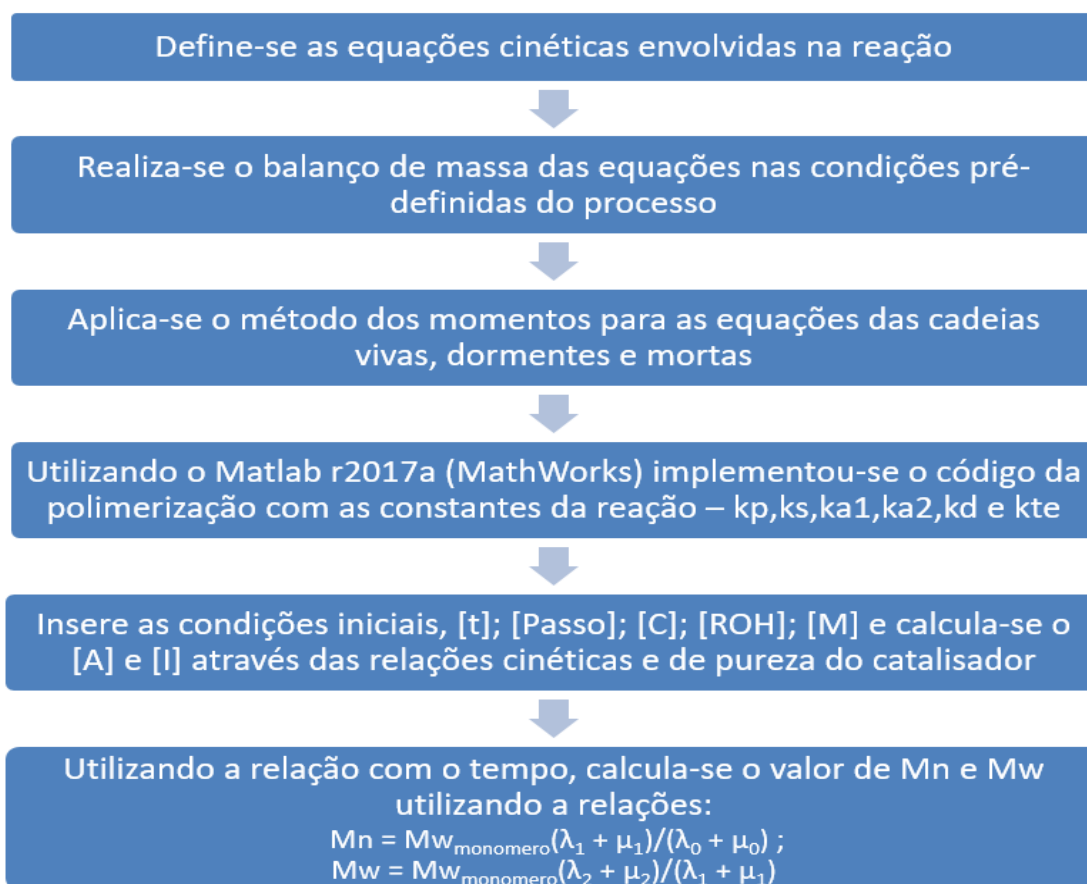


Figura 16: Fluxograma simplificado da metodologia de funcionamento do programa.

3.5 SIMULAÇÃO, VALIDAÇÃO E AJUSTE DE PARÂMETROS

Após o desenvolvimento do modelo e código computacional, foram realizadas simulações com o objetivo de verificar os parâmetros cinéticos. Inicialmente foi considerando o 1-dodecanol como iniciador, como no trabalho de Yu et al. (2009). As constantes cinéticas encontram-se na literatura, porém foi necessário fazer ajustes na relação entre [A]/[C] e na quantidade de ROH presente na atmosfera tentando minimizar as divergências entre os resultados de simulação e os dados experimentais apresentados em Yu et al. (2009). Após a definição e validação dos parâmetros, foram feitas várias simulações, a fim de se definir os perfis de variação das espécies ao longo do tempo.

4 RESULTADOS

A partir dos métodos dos momentos e as equações de balanço de massa para um reator batelada ideal, criou-se um programa para simular a polimerização por abertura de anel de ambos monômeros, L-lactídeo e a ε -Caprolactona. Os valores dos coeficientes cinéticos, para temperatura de 130°C, usados no programa foram retiradas da literatura e estão descritas na Tabela 4. Além disso, foram realizados testes de confiabilidade do programa, utilizando de dados apresentados na literatura, e comparando os resultados obtidos em tais artigos com os resultados obtidos pela simulação.

A tabela 4, apresenta os coeficientes utilizados para a simulação, sendo eles: ativação do catalisador (k_{a1}), taxas de desativação (k_{a2}), propagação do polímero (k_p), taxas de desativação (k_d), taxa de transferência reversível (k_s) e taxa de transesterificação reversível (k_{te}).

Tabela 4: Coeficientes cinéticos utilizado na simulação

Parâmetros	Valores para o PLA ¹	Valores para o PCL ²
k_{a1}	$10^6 \text{ L mol h}^{-1}$	$10^6 \text{ L mol h}^{-1}$
k_{a2}	$2.22 \times 10^7 \text{ L mol h}^{-1}$	$9.6 \times 10^8 \text{ L mol h}^{-1}$
k_d	477 h^{-1}	87.5 h^{-1}
k_p	$4500 \text{ L mol h}^{-1}$	$825.5 \text{ L mol h}^{-1}$
k_s	$10^6 \text{ L mol h}^{-1}$	$10^6 \text{ L mol h}^{-1}$
k_{te}	6 L mol h^{-1}	6 L mol h^{-1}

Fonte: ¹Yu, Storti and Morbidelli, 2009 e ²Weng et al. 2015

Devido a ε -caprolactona ter um mecanismo de reação similar ao L-lactide, Weng et al. (2015) propõem utilizar os mesmos coeficientes k_{a1} para os dois monômeros (pois independem do tipo da fonte). Além disso, de acordo com a literatura Duda et al. (2000); Penczek et al. (2000b), o valor da razão entre o k_{a1} e k_{a2} (denominado K_{eq}), deve ser menor que 1, portanto os valores da literatura apresentam a taxa de desativação maiores do que a taxa de ativação ($k_{a2} > k_{a1}$).

O valor de k_p e k_d utilizados nas reações de propagação e de despropagação são independentes do comprimento da cadeia e podem ser aplicáveis para ambas as reações \mathbf{R}_{10} - \mathbf{R}_{12} . Devido a equivalência completa em ambas as direções, ambos os polímeros apresentam uma constante de equilíbrio igual a 1, $K_{eq,s} = 1$, assim, o valor de k_s é o mesmo para as reações direta e inversa.

Finalmente, o valor de k_{te} é igual para o PLA e PCL, pois ambos os polímeros apresentam uma grande quantidade de cadeias dormentes (um indicativo da presença da reação de transesterificação) e têm um mecanismo similar de abertura de anel (Weng et al., 2015; Witzke et al., 1997; Yu et al., 2014).

4.1 TESTES DE CONFIABILIDADE DO PROGRAMA COMPUTACIONAL

Como uma primeira etapa do trabalho, testou-se a confiabilidade do programa utilizando-se de dados da literatura para a síntese a 130°C do PLA e da PCL apresentados nos trabalhos de Yu et al. (2009) e Storey and Sherman (2002), respectivamente. As condições trabalhadas na validação do programa foram similares as utilizadas nos experimentos laboratoriais e no nosso próprio código. As figuras 17 – 20, são referentes a polimerização do L-lactídeo e mostram que o programa foi eficiente e conseguiu se aproximar dos valores experimentais reportados por ¹Yu et al. (2009).

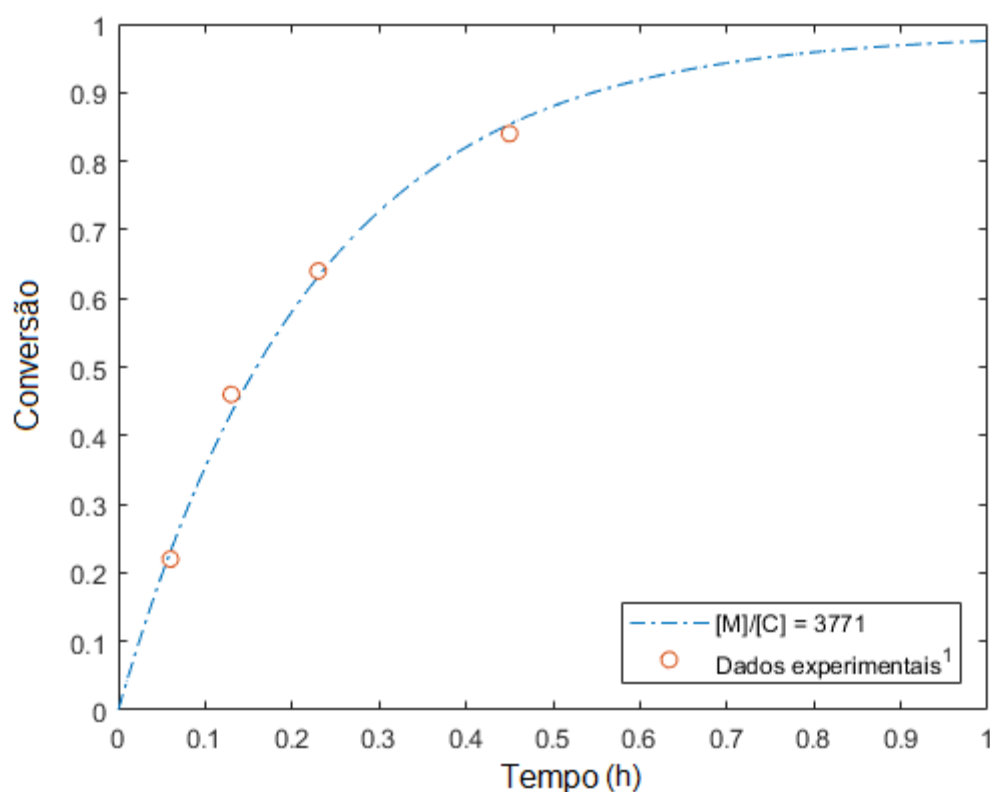


Figura 17: Relação entre conversão x tempo [h] em 1 hora, $[M/C] = 3771:1$, a 130°C, os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação

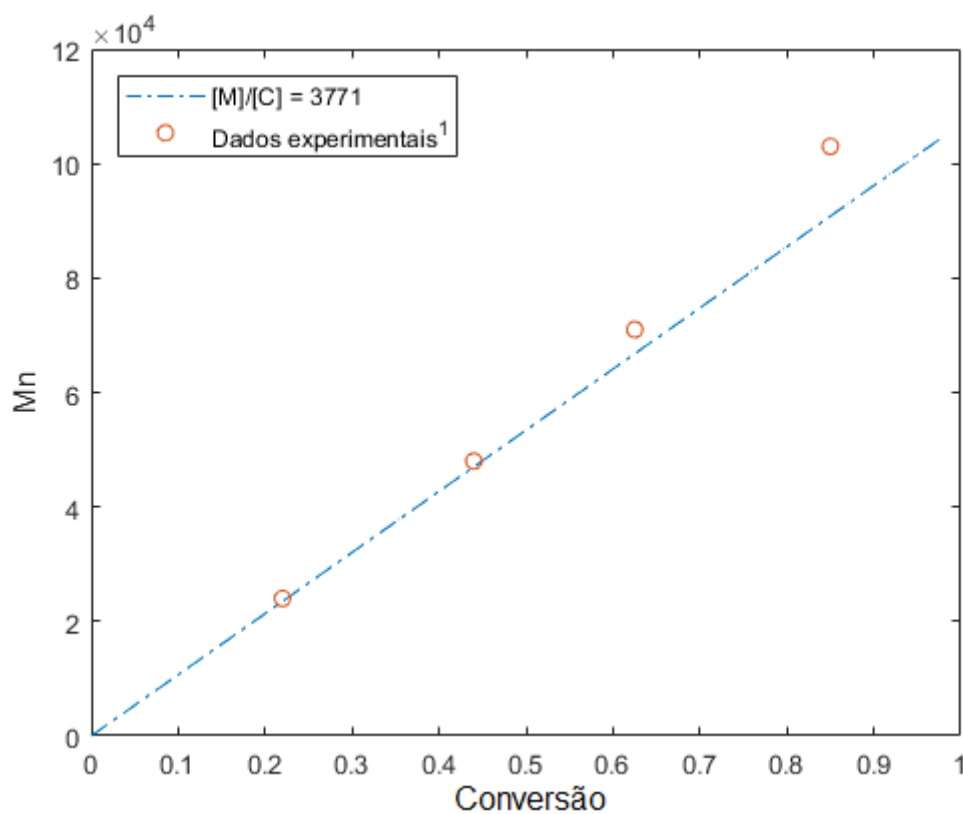


Figura 18: Relação entre massa numérica com a conversão, $[M/C] = 3771:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação

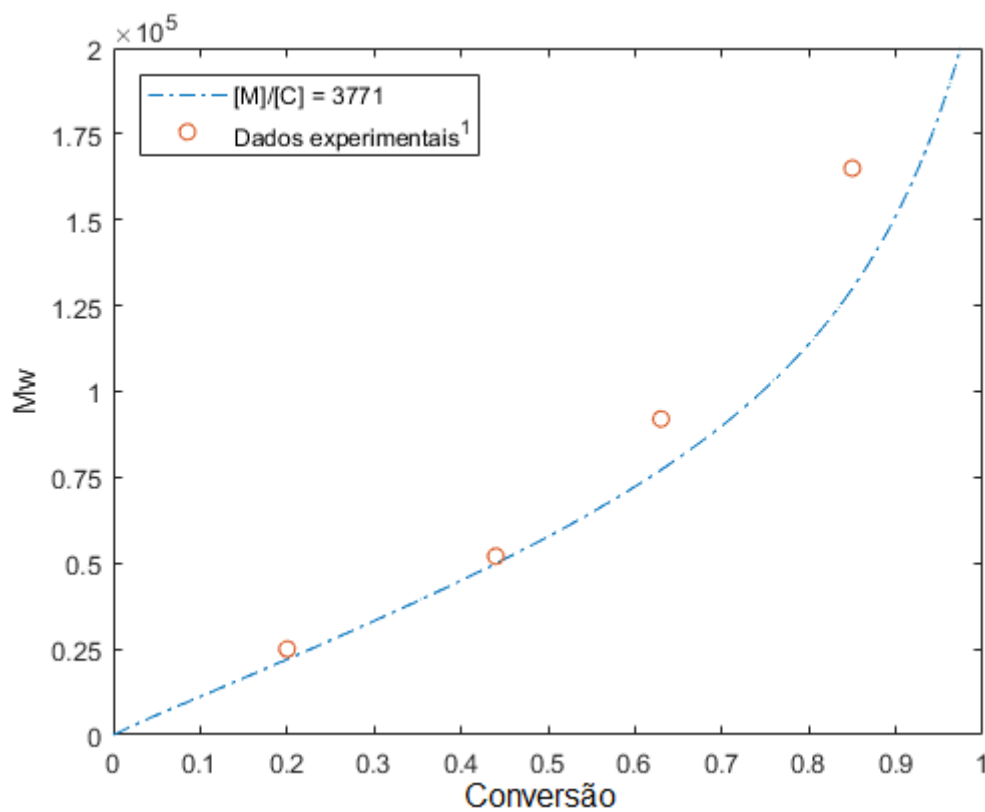


Figura 19: Relação entre massa molar com a conversão, $[M/C] = 3771:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação

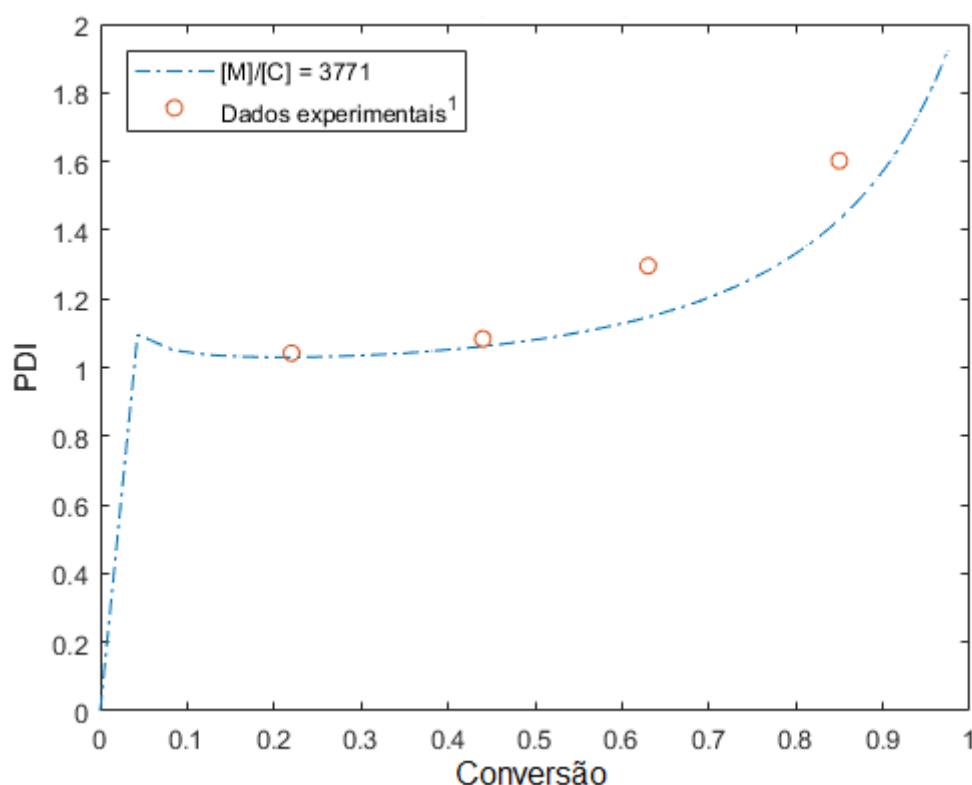


Figura 20: Relação entre polidispersidade com a conversão, $[M]/[C] = 3771:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação

Adicionalmente, foram realizadas outras simulações com diferentes proporções de monômero e catalisador, a fim de confirmar a repetitividade da precisão do programa. As tabelas 5 e 6 mostram que os valores finais da massa molar média ponderal e massa molar média numérica do artigo foram muito próximos dos valores gerados pela simulação. O programa conseguiu simular com muita precisão a conversão do PLA (Figura 9), isso sugere que ele consegue prever com muita exatidão o comportamento da ROP do L-láctideo.

Tabela 5: Comparação entre a massa molar ponderal média experimental do PLA com a simulação

Razão monômero / catalisador	$^1\overline{M}_w$ Simulação (g/mol)	Massa Molar Yingchuan et al, 2009 (g/mol)	Divergência (%)
500	$0,71 \times 10^5$	$0,75 \times 10^5$	5,33
1000	$1,12 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$	6,67
3771	$2,07 \times 10^5$	$2,2 \times 10^5$	5,9

Fonte: adaptado de Yu et al. (2009), ¹ Autoria própria

Tabela 6: Comparação entre a massa molar numérica média experimental do PLA com a simulação

Razão monômero / catalisador	$^1\overline{Mn}$ Simulação (g/mol)	Massa Numérica Yingchuan et al, 2009 (g/mol)	Divergência (%)
500	$3,7 \times 10^4$	4×10^4	7,5
1000	$5,8 \times 10^4$	6×10^4	3,34
3771	$10,4 \times 10^4$	11×10^4	5,45

Fonte: adaptado de Yu et al. (2009), ¹ Autoria própria

As figuras 21 – 23 são relacionadas a simulação da PCL com os dados experimentais 8 - 10 apresentados no artigo de Storey and Sherman (2002) onde foi realizada a polimerização da ϵ -Caprolactona a temperatura de 130°C, em 120 min com etileno glicol como iniciador e o octanoato II de estanho como catalisador. Pode-se notar que os resultados da simulação conseguiram se aproximar bem dos dados experimentais. O programa também conseguiu calcular a massa molar numérica, chegando a valores próximos dos experimentais, como demonstrado pela tabela 7.

Tabela 7: Comparação entre a massa molar numérica média do PCL experimental com a simulação

Razão monômero / catalisador [M]/[C] = 6250	1 Massa numérica Simulação (g/mol)	Massa numérica Storey and Sherman, 2002 (g/mol)	Divergência (%)
Experimento 08	1800	1940	7,21
Experimento 09	1720	1940	11,3
Experimento 10	1789	1940	7,78

Fonte: adaptado de Storey and Sherman (2002), ¹ Autoria própria

Entretanto, devido a falta de confiabilidade entre os valores calculados matematicamente e os valores experimentais no trabalho de Storey and Sherman (2002), o programa não conseguiu reproduzir os mesmos valores encontrados pelos autores, apresentando um erro entre 7 e 11%. Isso pode ter acontecido pois no trabalho não foi considerada a etapa de transesterificação, que impacta diretamente na massa molar ponderal das cadeias poliméricas. Segundo Yu et al. (2009), e Duda et al. (2000) a etapa de transesterificação do PLA e da PCL não influencia a massa molar numérica (M_n). Assim, os valores de M_w descritos no trabalho de Storey and Sherman (2002) são inferiores aos calculados pela nossa simulação.

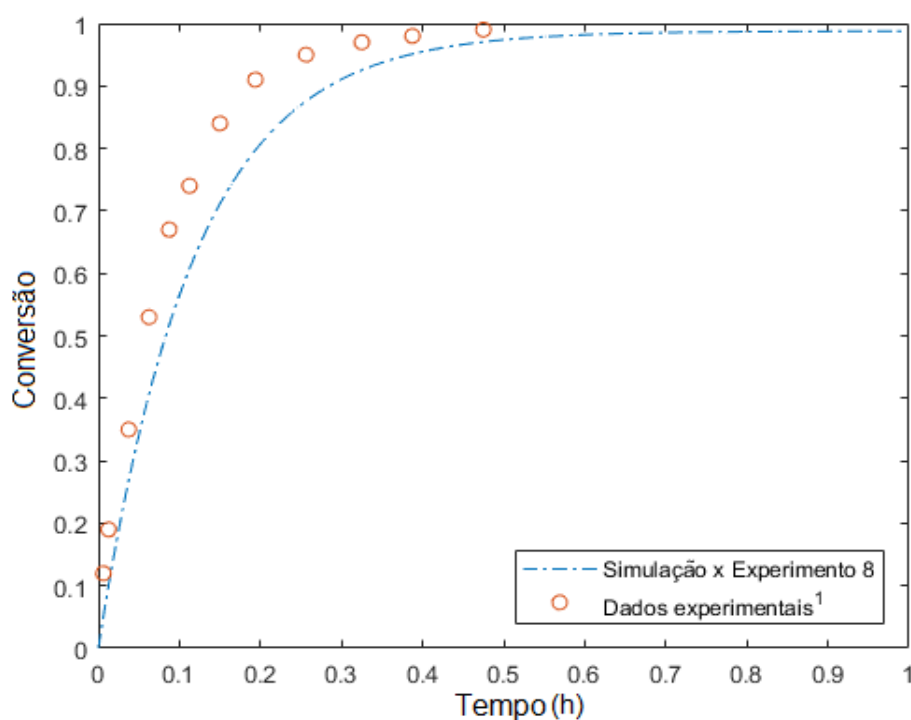


Figura 21: Relação entre conversão e o tempo (1 hora), $[M] = 8,7471 \text{ mol L}^{-1}$; $[C] = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{ROH}] = 0,55 \text{ mol L}^{-1}$, a 130°C , os dados experimentais de Storey and Sherman (2002) são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação

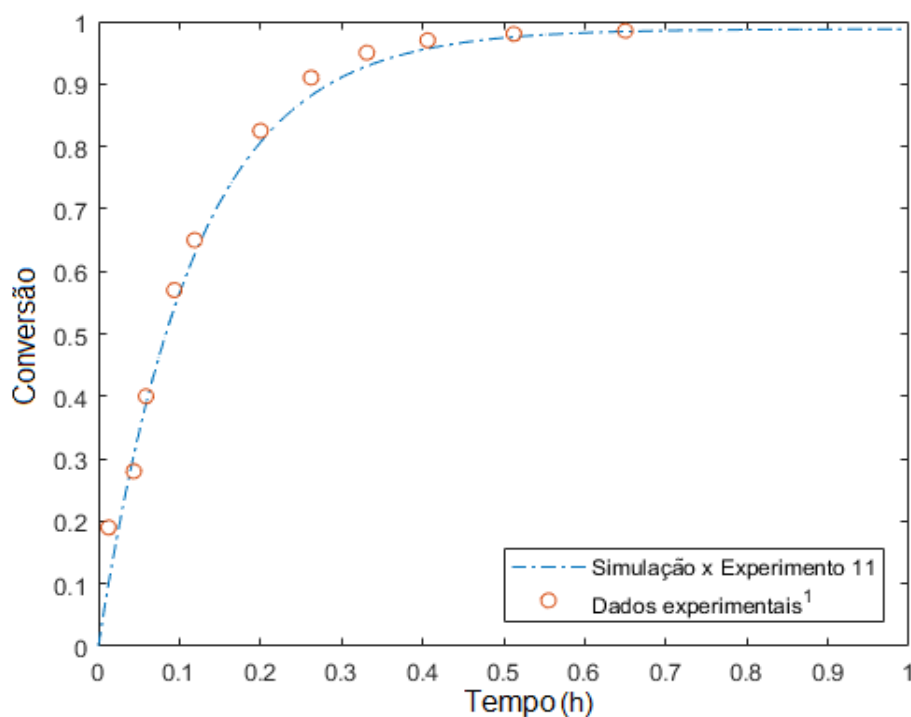


Figura 22: Relação entre conversão e o tempo (1 hora), $[M] = 8,7471 \text{ mol L}^{-1}$; $[C] = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{ROH}] = 0,55 \text{ mol L}^{-1}$, a 130°C , os dados experimentais de Storey and Sherman (2002) são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação

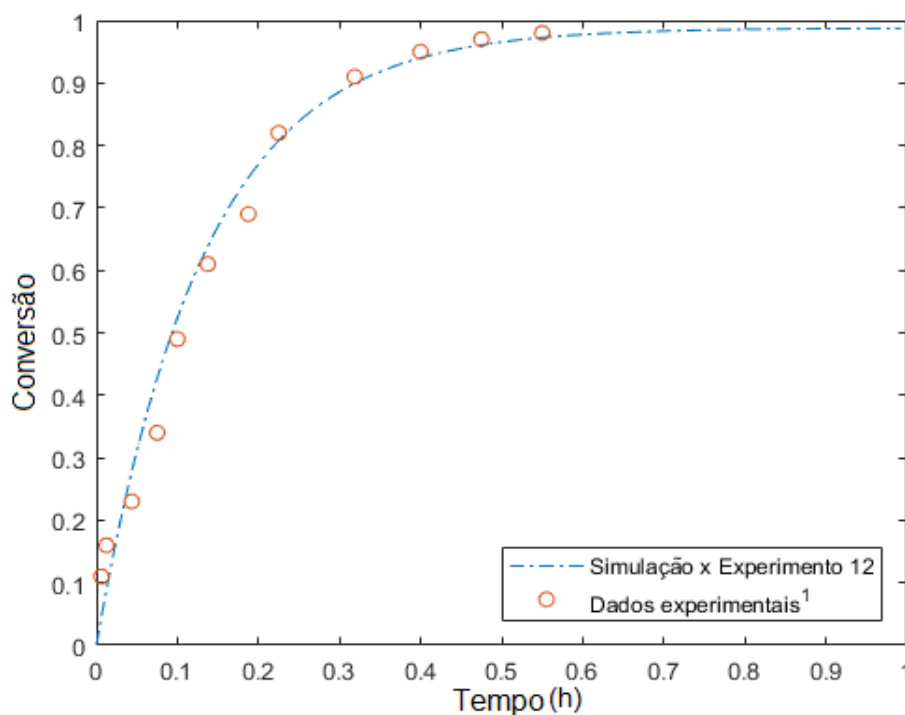


Figura 23: Relação entre conversão e o tempo (1 hora), $[M] = [M] = 8,7471 \text{ mol L}^{-1}$; $[C] = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[ROH] = 0,55 \text{ mol L}^{-1}$, a 130°C , os dados experimentais de Storey and Sherman (2002) são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação

4.2 POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DA PCL

Após a etapa de comprovação da eficiência do programa com os dados da literatura, realizaram-se simulações com os dados experimentais do nosso grupo de pesquisa. A reação de polimerização por abertura de anel da ϵ -Caprolactona foi realizada na temperatura de 130°C , usando razão monômero/catalisador de 500:1 e sem a adição de uma fonte de ROH agindo como iniciador do processo. A tabela 8 apresenta os resultados experimentais obtidos na polimerização da ϵ -caprolactona no período de 24h.

Tabela 8: Valores da Conversão e Massa molar ponderal média da PCL no período de 24h

Tempo de reação (h)	Conversão PCL (%)	Massa Molar (g/mol)
0,5	16,0	4300
1	19,2	5200
2	35,1	11000
4	90,2	40000
6	91,0	42000
8	93,1	45000
16	99,2	51400
20	99,0	51000
24	99,0	51000

Fonte: Autoria própria

Com os valores de conversão e da massa ponderal média molar do PCL foram calculados os valores do massa molar numérica média e polidispersidade. Para isso, foi utilizada a diferença entre o valor experimental e o valor simulado para cada ponto, assim, obteve-se a diferença relativa para cada um dos valores. As figuras 24 – 27 mostram a relação entre os dados experimentais da PCL com a simulação do programa, assumindo na simulação que a concentração de ROH no sistema é nula, ou seja, que não há nenhuma impureza no sistema.

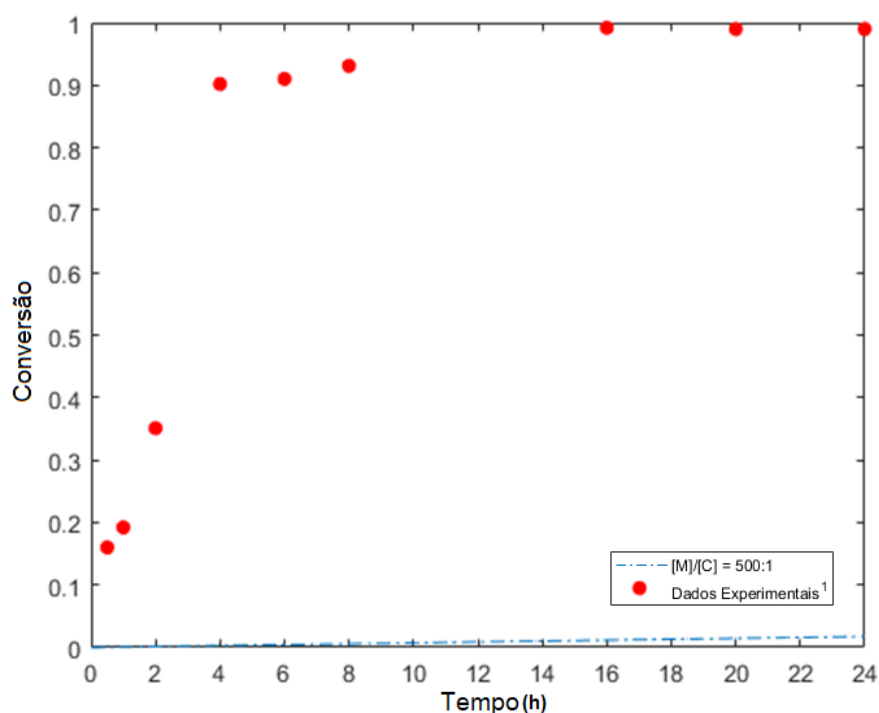


Figura 24: Relação entre a conversão e o tempo da PCL, $[t] = 24h$, $[M/C] = 500:1$, a $130^{\circ}C$, os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação

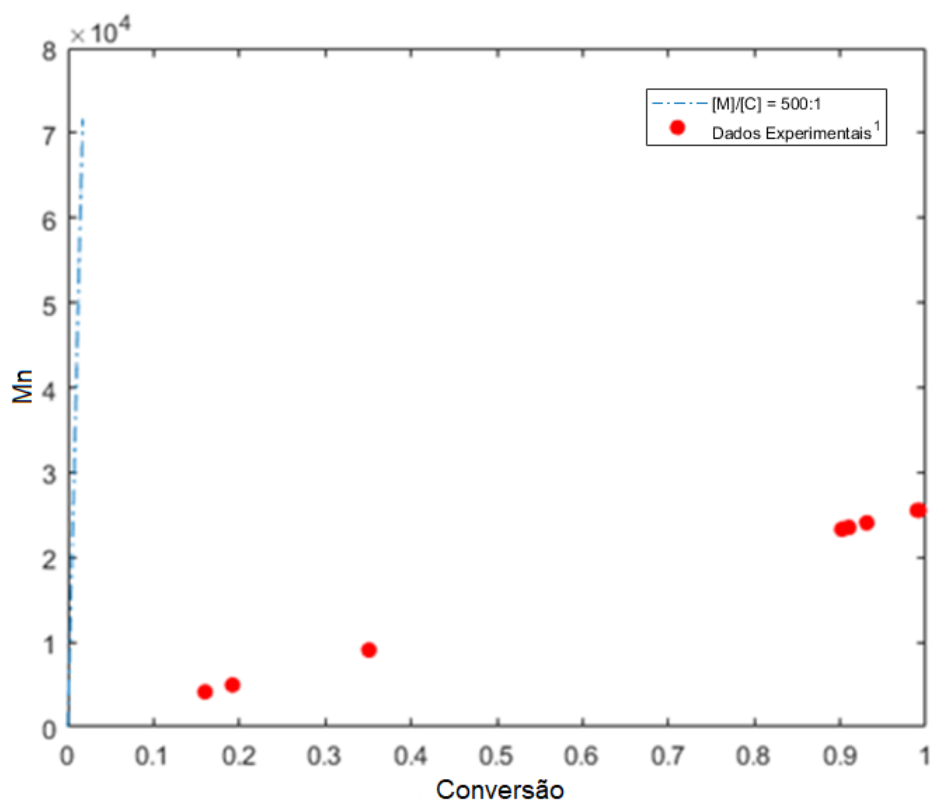


Figura 25: Relação entre massa numérica média e o tempo da PCL, $[t] = 24\text{h}$, $[M/C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação

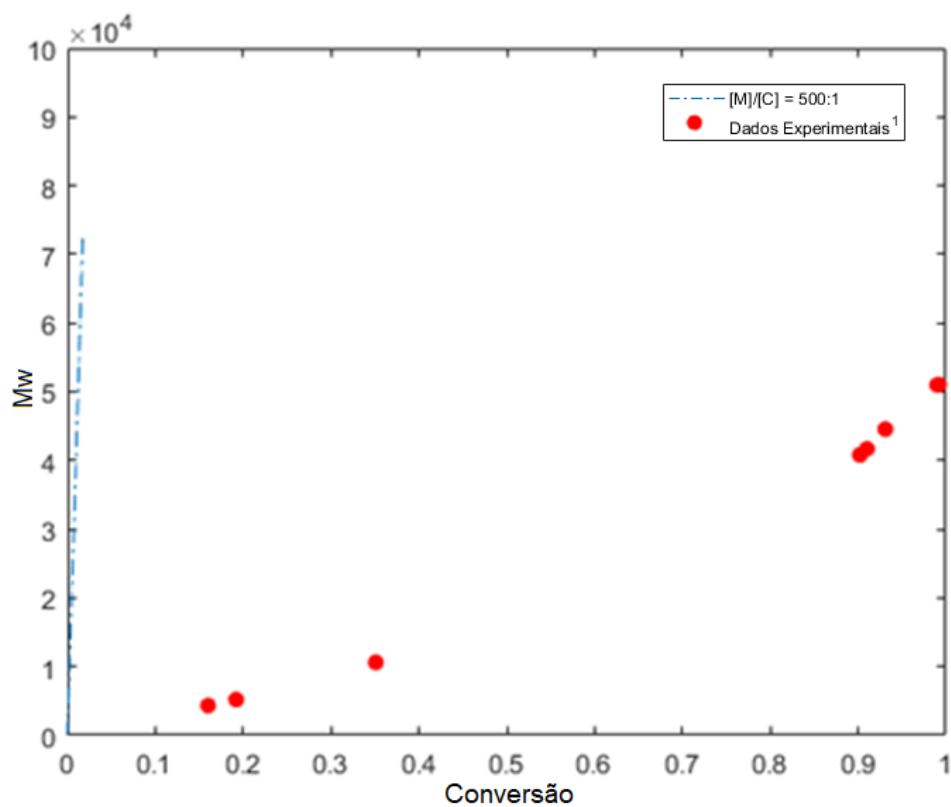


Figura 26: Relação entre a massa molar média e a conversão da PCL, $[t] = 24\text{h}$, $[M/C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação

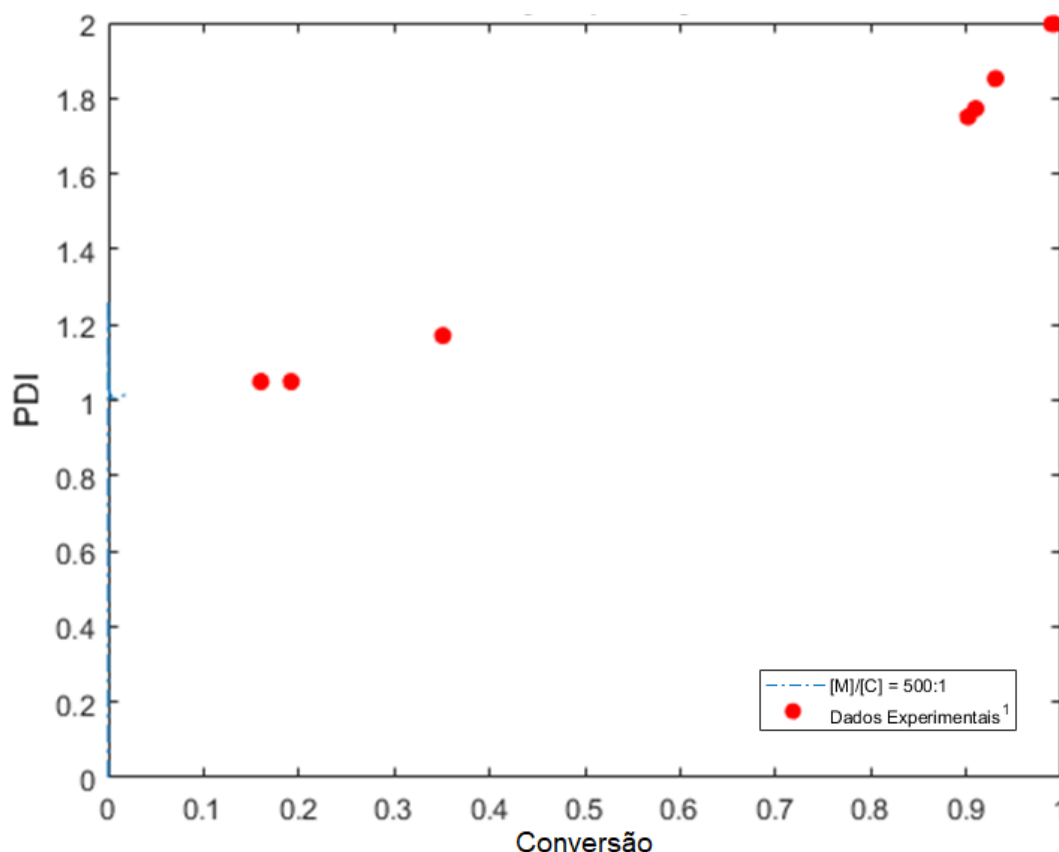


Figura 27: Relação entre a polidispersidade e a conversão da PCL, $[t] = 24\text{h}$, $[M/C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação

4.2.1 O IMPACTO DA HIDROXILA NA POLIMERIZAÇÃO

Ao observarmos as figuras 24-27 notamos que os valores gerados pelo código não condizem com a realidade do sistema. A razão disso acontecer é de que quando é realizado o experimento, mesmo em um sistema com atmosfera de nitrogênio, há a contaminação da reação por "impurezas". Essas impurezas são fontes de hidroxilas que estão presentes na atmosfera, ou nos equipamentos e interagem com o catalisador e com o polímero na hora do manuseio dos reagentes.

Trabalhos de literatura também comprovam que a presença de impurezas na etapa de polimerização impacta no tempo de conversão do monômero e nas massas molares (Pladis et al., 2014; Weng et al., 2015; Yu, 2011; Yu et al., 2009).

Dessa forma, ao realizar a polimerização, mesmo em um ambiente controlado e em uma atmosfera de nitrogênio, ambos os monômeros, L-lactídeo e ϵ -Caprolactona, reagem com a hidroxila presente na atmosfera, durante transporte ou mesmo quando a reação está acontecendo. Devido a esse fator, há a necessidade de considerar uma pequena quantidade de hidroxila na simulação.

Para definir o valor da concentração de impurezas que está no sistema, foram utilizados dados do trabalho de Yu (2011); Yu et al. (2009) e realizou-se simulações. As figuras 28-29 mostram que o valor de $ROH_{imp} = 0,032 \text{ mol L}^{-1}$ foi o que melhor se adequou aos resultados experimentais tanto na massa molar mássica como na conversão.

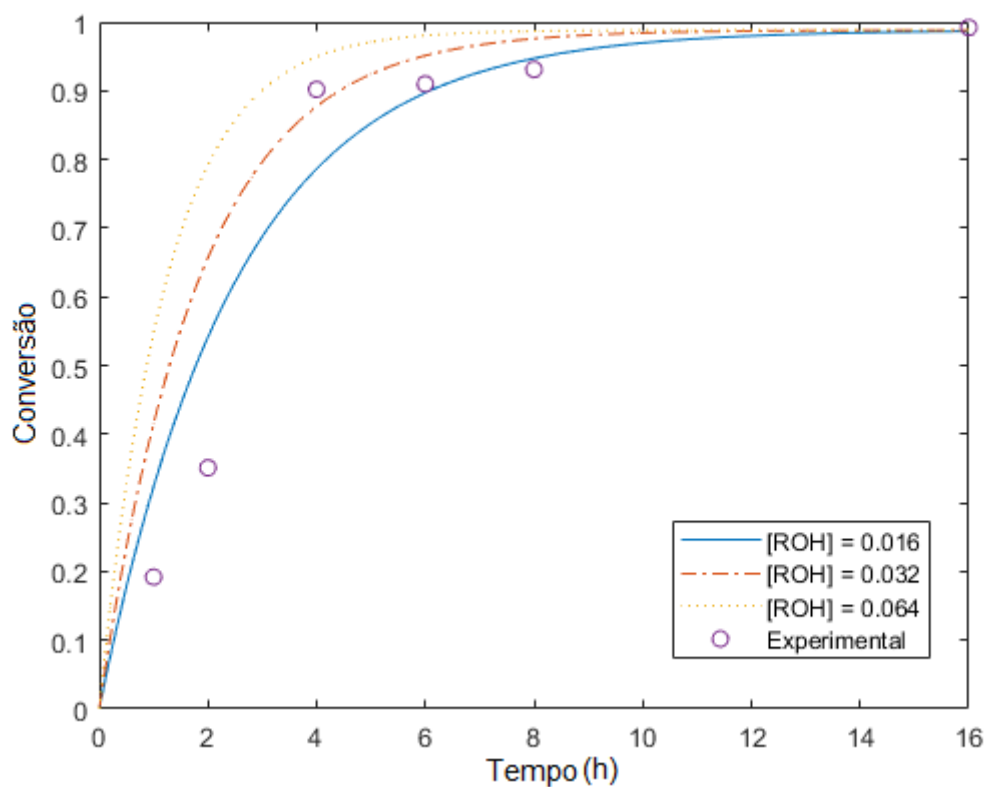


Figura 28: Variação entre a conversão e o tempo (16 horas de reação) da PCL para diferentes valores de $[ROH]$, $[M/C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação

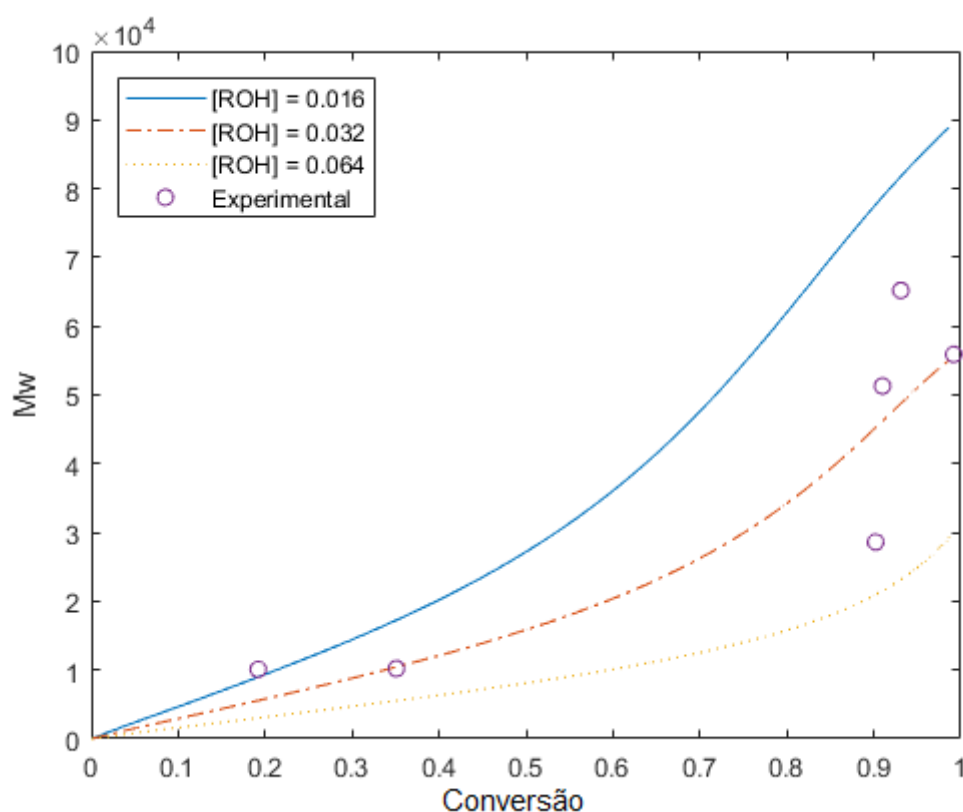


Figura 29: Variação entre a massa molar mássica e a conversão da PCL para diferentes valores de $[ROH]$, $[M/C] = 500:1$, a $130^{\circ}C$, os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação

O valor definido se aproximou do reportado no trabalho de Yu (2011), onde seus valores de ROH_{imp} variaram de 2.14×10^{-3} a 1.61×10^{-2} dependendo da relação monômero/catalisador. As figuras 30 – 33, mostram como ficou a simulação da PCL após considerar a concentração da impureza. Como demonstrado, o modelo computacional conseguiu adaptar-se melhor aos dados experimentais, permitindo melhor compreensão da cinética de reação.

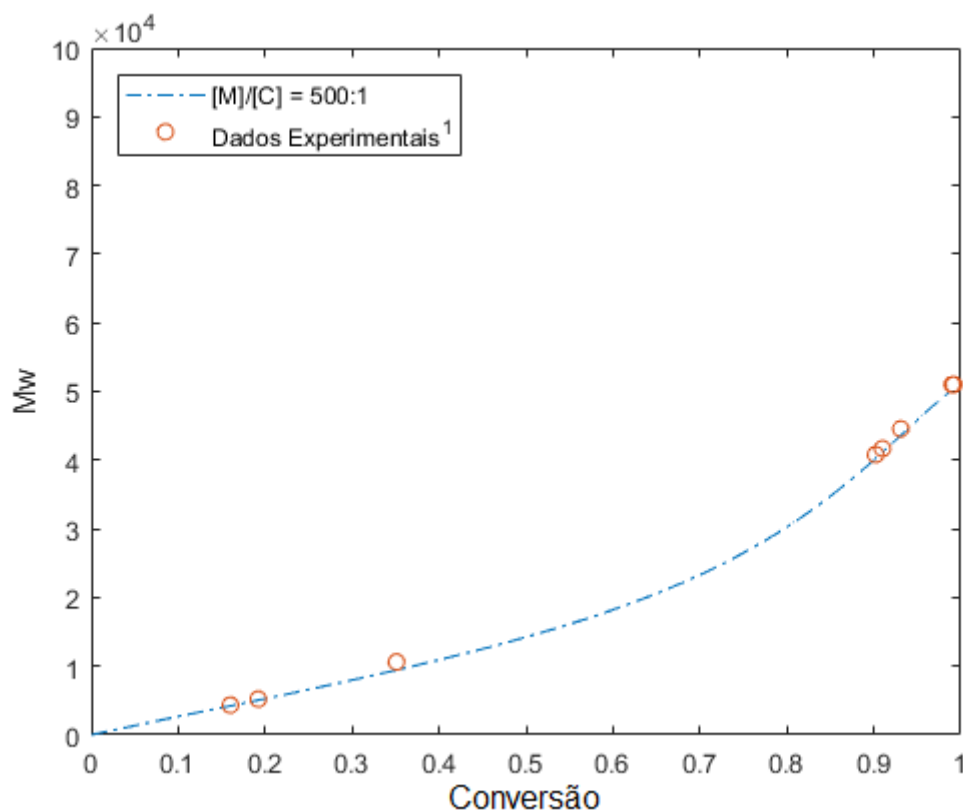


Figura 30: Relação entre a massa molar média e a conversão após ajuste da concentração de impureza, $[M]/[C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação

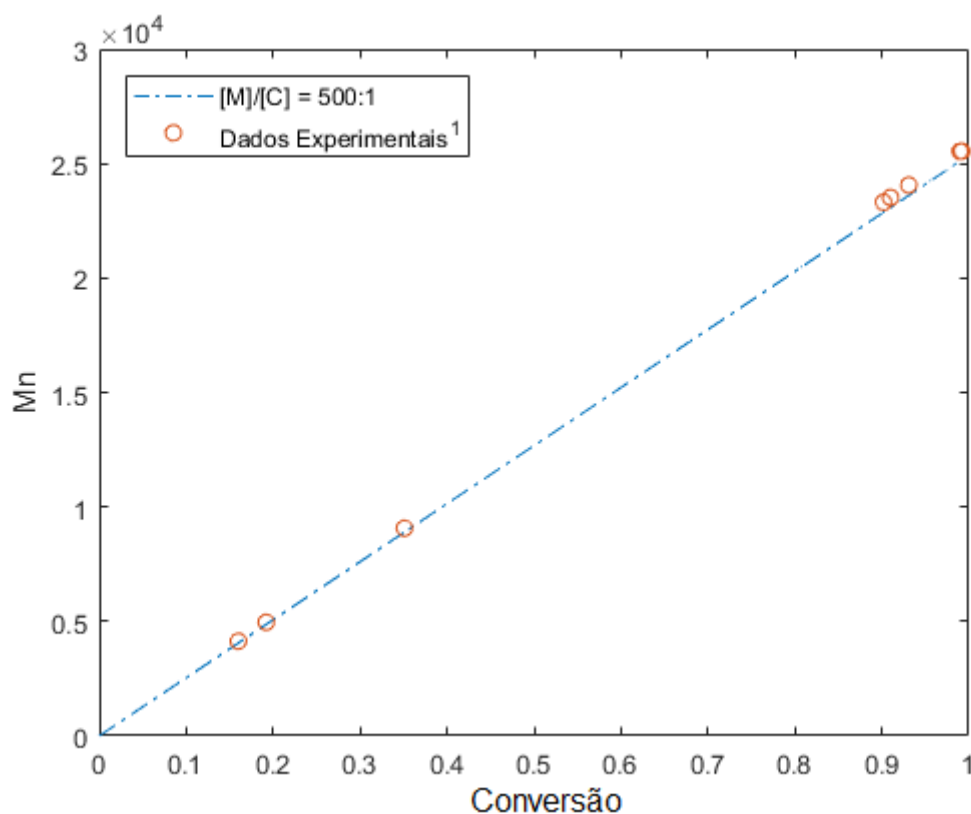


Figura 31: Relação entre massa numérica média e o tempo (1 hora) após ajuste da concentração de impureza, $[M]/[C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação

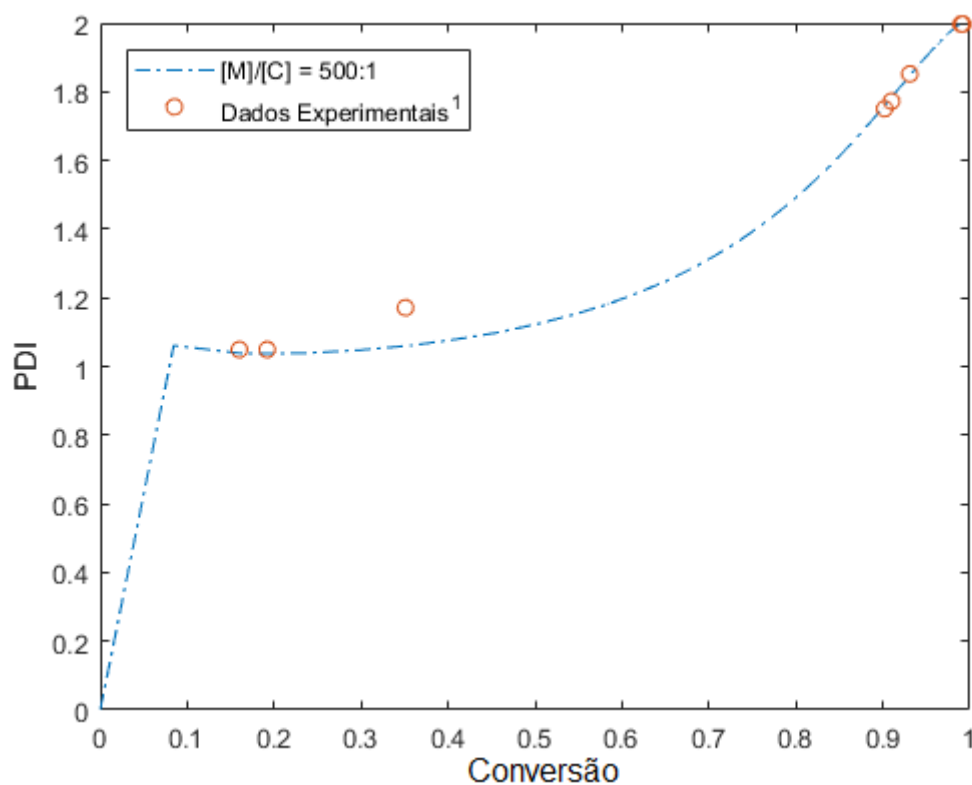


Figura 32: Relação entre a polidispersidade e a conversão após ajuste da concentração de impureza, $[M]/[C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação

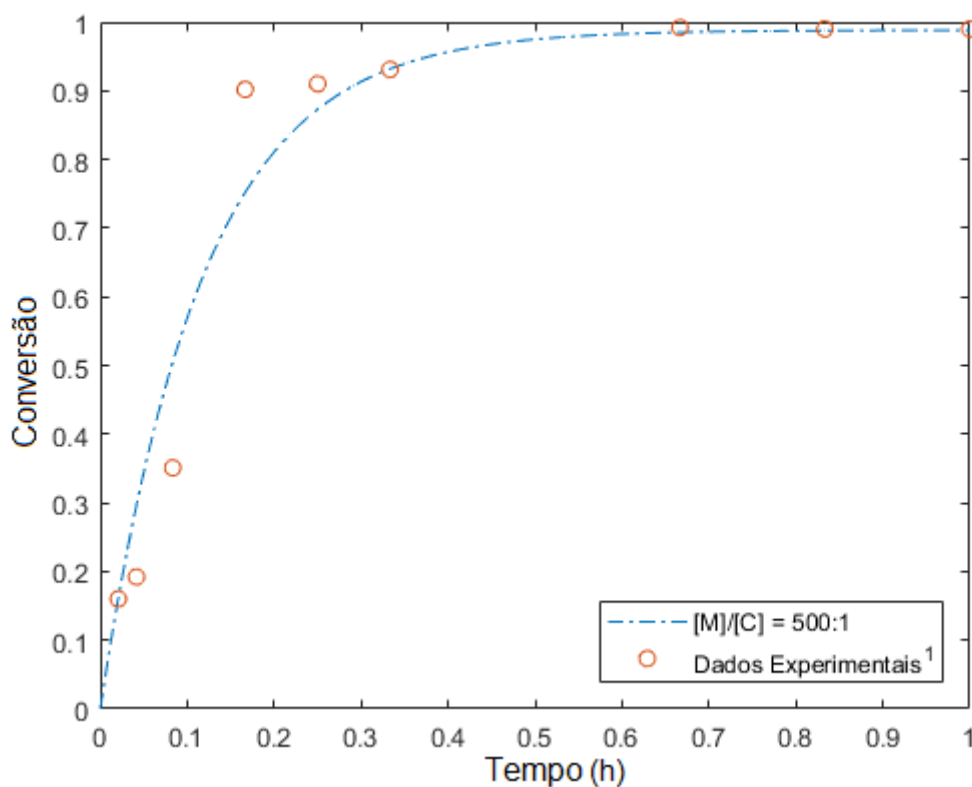


Figura 33: Relação entre a conversão e o tempo (1 hora) após ajuste da concentração de impureza, $[M]/[C] = 500:1$, a 130°C , os dados experimentais são os círculos vermelhos e a linha azul tracejada a simulação

Com o valor da impureza definido, realizaram-se simulações para entender como o ROH afeta a polimerização. As figuras 34 - 37 mostram que ao aumentar a concentração de ROH a conversão do monômero (principalmente nas primeiras horas), a concentração do iniciador e do ácido octanoico aumentam, enquanto que a massa molar média do polímero diminui. A impureza afeta a massa molar mássica e a conversão da PCL e acelera a reação, funcionando como um co-catalisador. Porém, o excesso de hidroxila no sistema (vindo da umidade ou impurezas) fazem que o polímero tenha baixa massa molar.

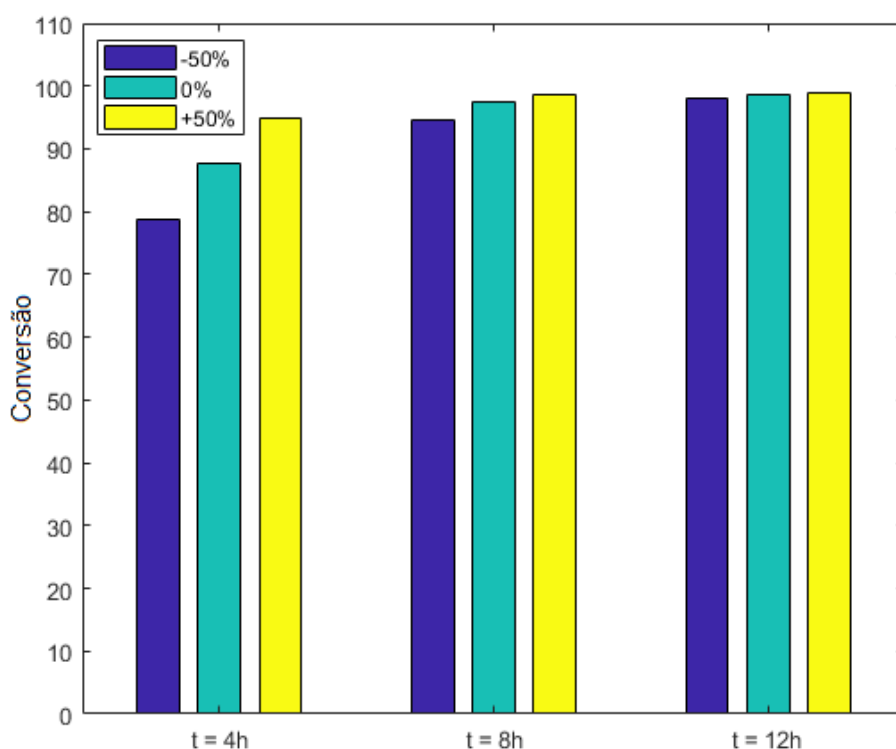


Figura 34: Efeito da impureza na conversão do monômero. $[\text{ROH}] = 0.032 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{ROH}-50\%] = 0.018 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{ROH}+50\%] = 0.064 \text{ mol L}^{-1}$

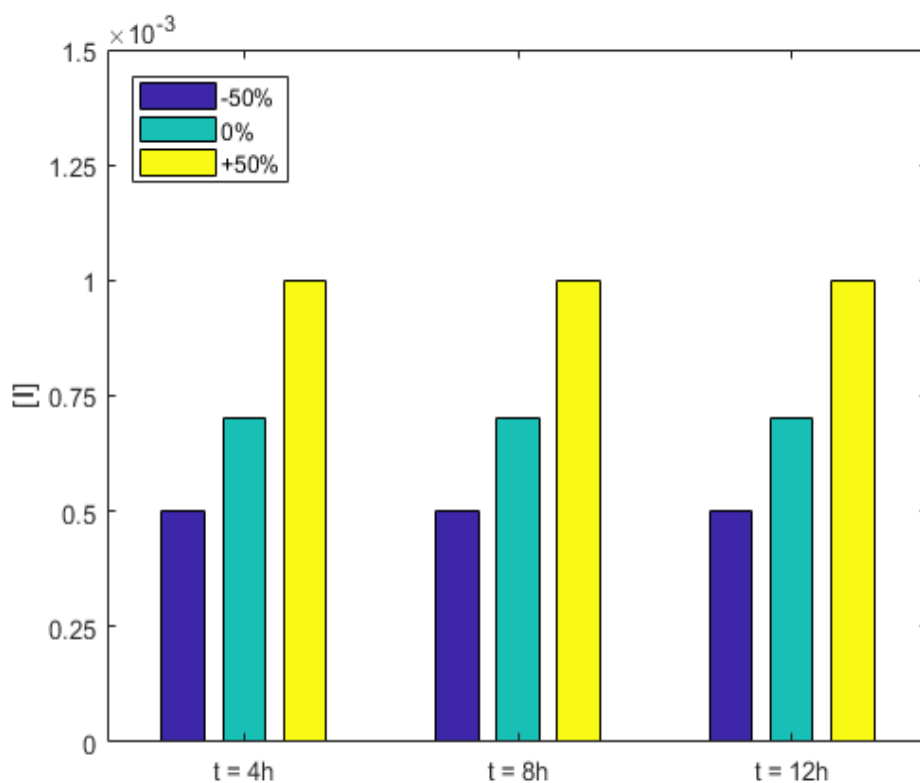


Figura 35: Efeito da impureza na concentração do iniciador. $[ROH]=0.032 \text{ mol L}^{-1}$; $[ROH-50\%]=0.018 \text{ mol L}^{-1}$ e $[ROH+50\%]=0.064 \text{ mol L}^{-1}$

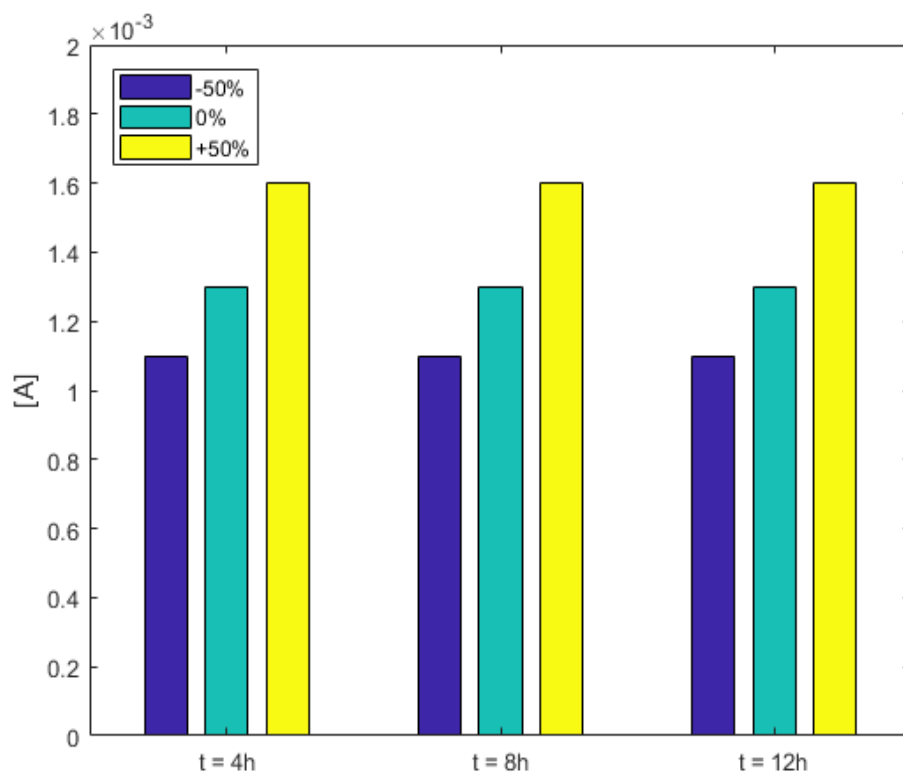


Figura 36: Efeito da impureza na concentração do ácido octanoico. $[ROH]=0.032 \text{ mol L}^{-1}$; $[ROH-50\%]=0.018 \text{ mol L}^{-1}$ e $[ROH+50\%]=0.064 \text{ mol L}^{-1}$

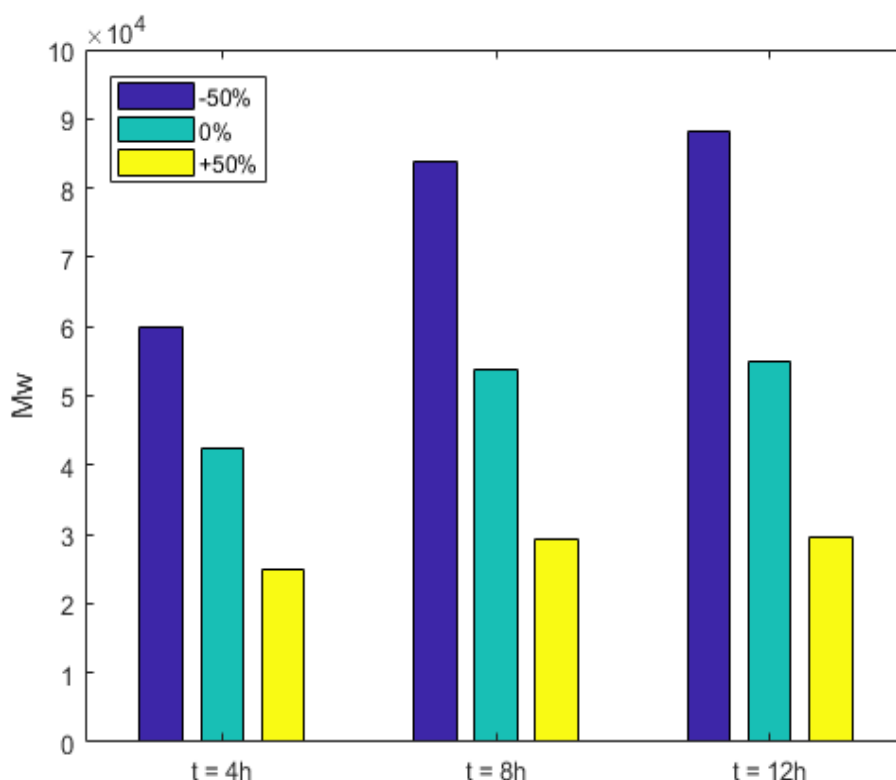


Figura 37: Efeito da impureza na concentração da massa molar média da PCL. $[ROH]=0.032 \text{ mol L}^{-1}$; $[ROH-50\%]=0.018 \text{ mol L}^{-1}$ e $[ROH+50\%]=0.064 \text{ mol L}^{-1}$

Finalmente é importante ressaltar que é necessária a presença do ROH no sistema para agir como um co-catalisador, pois a ausência dele faz com que a reação seja extremamente lenta.

4.2.2 ESTUDO PARAMÉTRICO DO SISTEMA

Visto como a hidroxila afeta o resultado final da polimerização, decidiu-se estudar o comportamento de outros parâmetros, como a concentração do catalisador e do ácido octanoico. Três diferentes condições foram estudadas: $[C]$ constante e $[A]$ variando (Fig 38-39), $[A]$ constante e $[C]$ variando (Fig 40-41) e por fim, ambos $[A]$ e $[C]$ variando (Fig 42-43). As figuras mostram que ao aumentarmos o $[C]$ aumentamos a conversão do monômero, ao passo que ao aumentarmos o $[A]$ ela diminui. Além disso, a massa final do polímero não foi sensível a variação de ambos $[C]$ e $[A]$. Isso pode ser explicado pois ao aumentarmos o catalisador, aumentamos a formação de SnOR (iniciador; I). Porém, quando o ácido octanoico aumenta, ele reage com o iniciador, desativando-o ou transformando-o em uma cadeia dormente (diminuindo a conversão do polímero). Resultados similares foram reportados por Zhang et al. (2016), na polimerização do L,L-lactídeo por abertura de anel e já que o catalisador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ foi utilizado em ambas as reações, seus resultados podem ser comparados com os encontrados.

As figuras 38 e 40 mostram que os valores da concentração de $[C]$ e $[A]$ que melhores representaram a polimerização da PCL é de $[C] = 0,009 \text{ mol L}^{-1}$ e $[A] = 0,0023 \text{ mol L}^{-1}$.

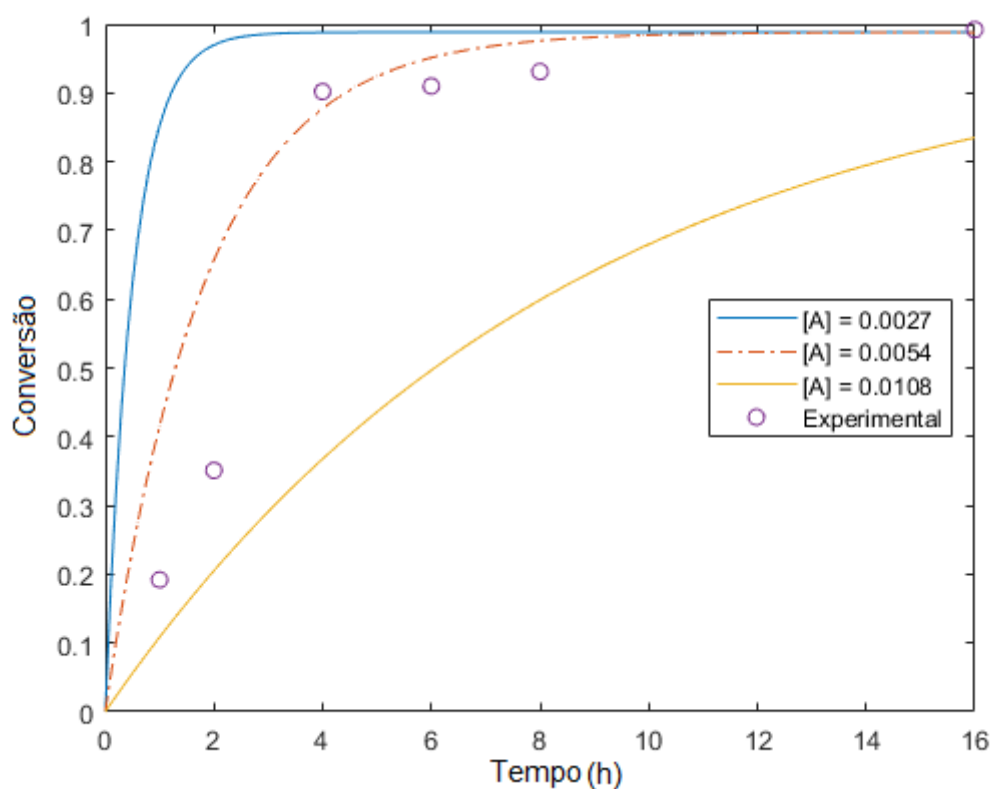


Figura 38: Variação entre a conversão e o tempo (1 hora) para diferentes valores de $[A]$; $[C]$ constante. Os dados experimentais são os círculos e a linhas tracejadas a simulação

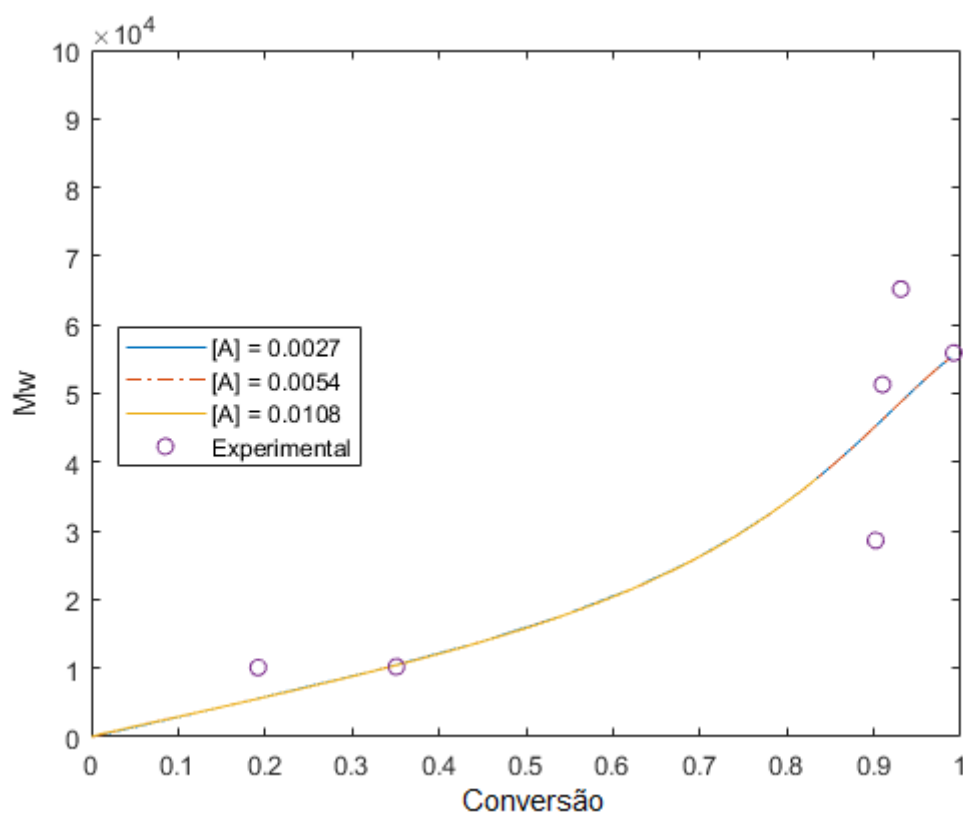


Figura 39: Variação entre a massa molar média e o conversão para diferentes valores de $[A]$; $[C]$ constante. Os dados experimentais são os círculos e a linhas tracejadas a simulação

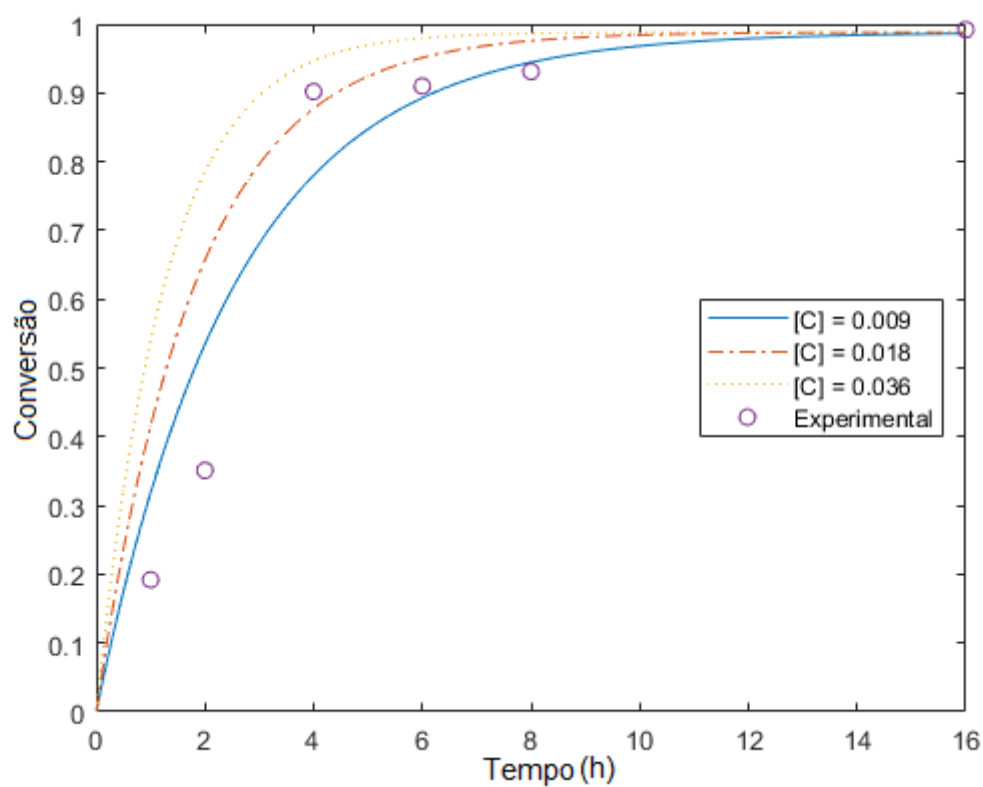


Figura 40: Variação entre a conversão e o tempo (16 horas) para diferentes valores de $[C]$; $[A]$ constante. Os dados experimentais são os círculos e a linhas tracejadas a simulação

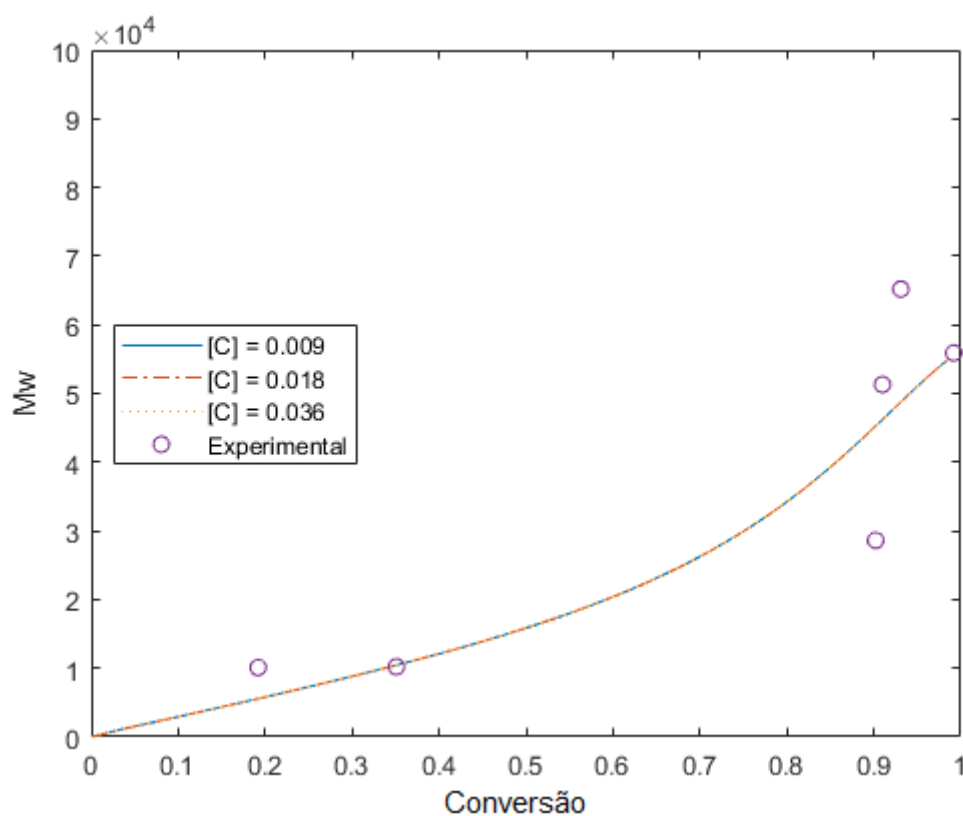


Figura 41: Variação entre a massa molar média e a conversão para diferentes valores de $[C]$; $[A]$ constante. Os dados experimentais são os círculos e a linhas tracejadas a simulação

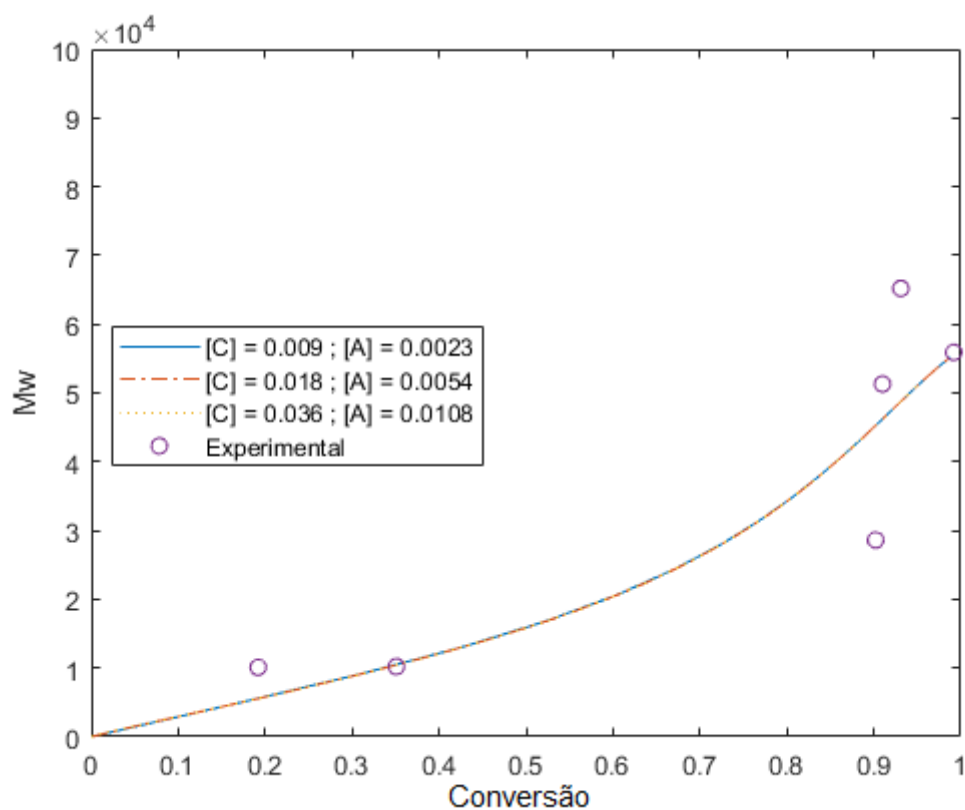


Figura 42: Variação entre a massa molar média e a conversão para diferentes valores de $[C]$ e $[A]$. Os dados experimentais são os círculos e as linhas tracejadas a simulação

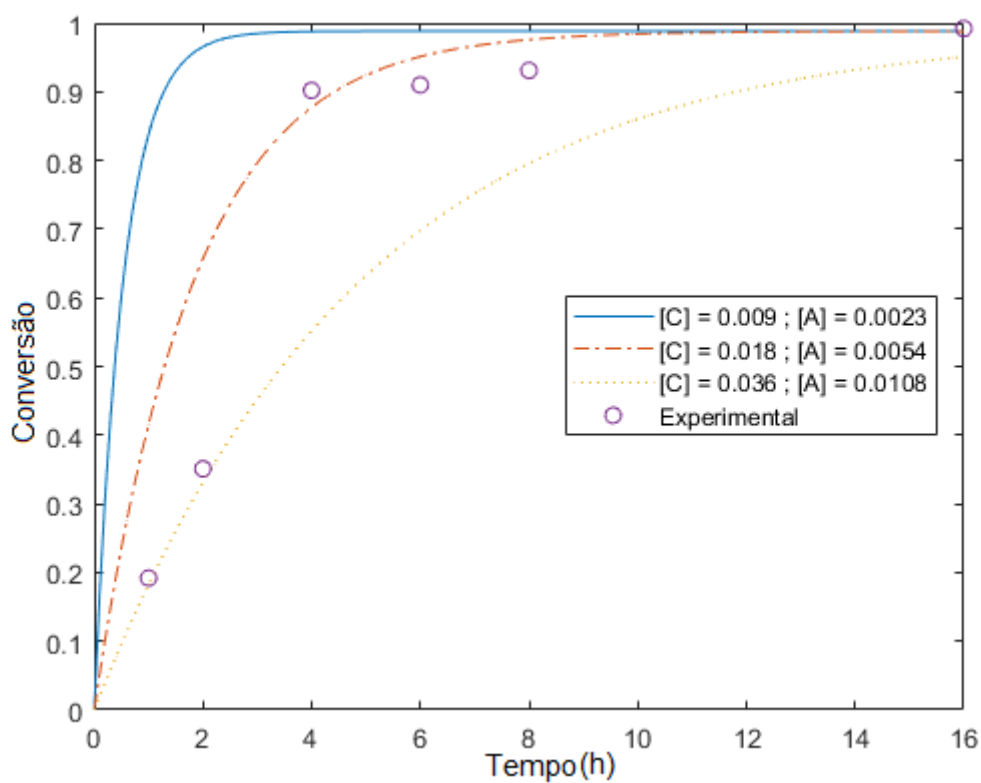


Figura 43: Variação entre a conversão e o tempo para diferentes valores de $[C]$ e $[A]$. Os dados experimentais são os círculos e as linhas tracejadas a simulação

Já ao analisarmos a figura 44, notamos que ao final da reação há uma predominância de cadeias dormentes de primeira ordem. De acordo com Penczek et al. (2000a), esse comportamento ocorre majoritariamente em esteres cíclicos, devido a transferência de cadeia (que inclui a transesterificação), e a desativação reversível das cadeias. Isso mostra que a simulação foi de acordo com o que era de ser esperado.

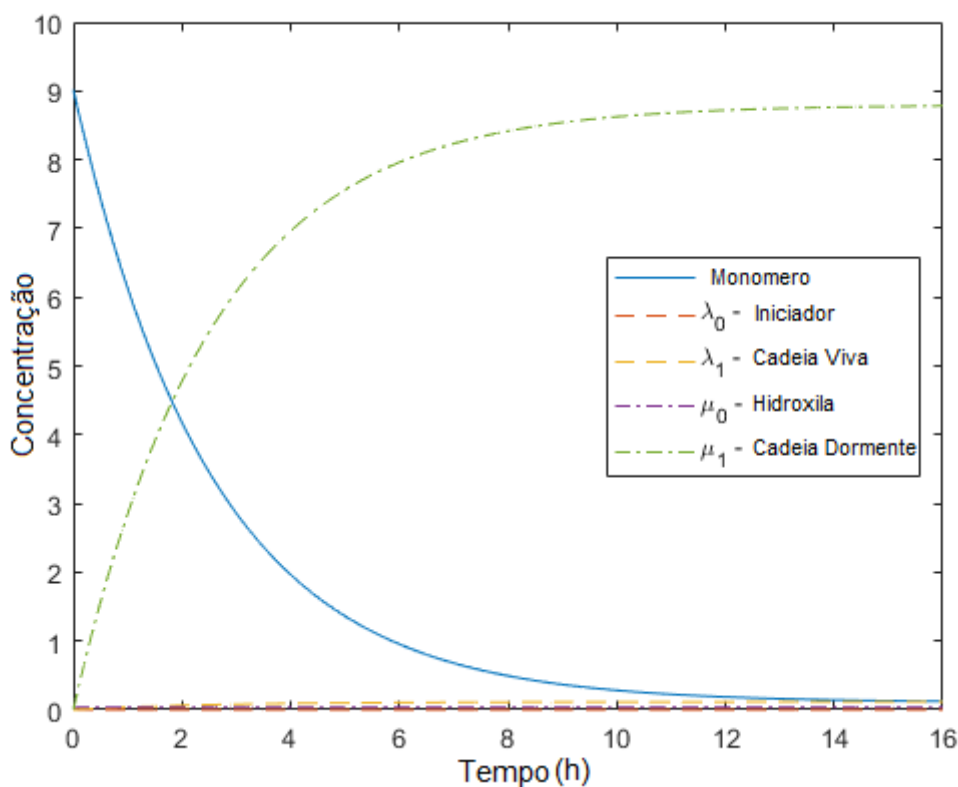


Figura 44: Concentração de diferentes espécies x tempo durante a polimerização da CL com $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ a 130°C

4.3 PCL e NANOCELULOSE

Como segundo objetivo do trabalho, escolheu-se testar e simular a nanocelulose como iniciador, ou seja, uma fonte provedora de $-\text{ROH}$. Para isso, manteve-se todas as outras concentrações (catalisador, monômero, temperatura, etc) constantes, e comparou-se a mesma relação M/ROH da nanocelulose com o 1-dodecanol. Além disso, considerou-se que pelo menos 1 molécula de $-\text{OH}$ na celulose esta ativa. A seguir, a figura 45 mostra a diferença de conversão entre a nanocelulose com o 1-dodecanol.

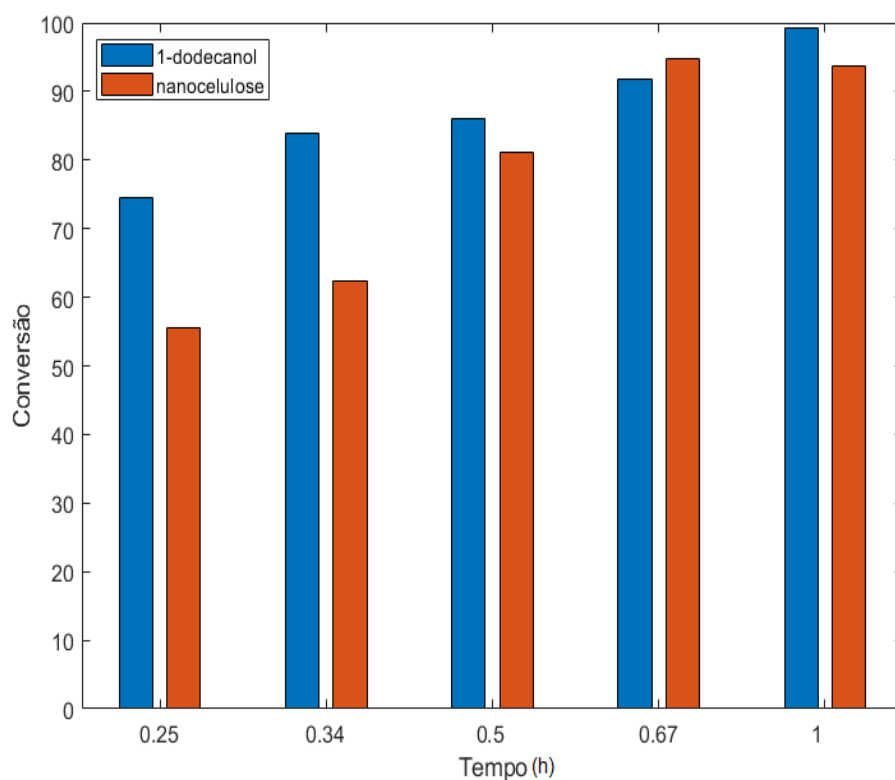


Figura 45: Conversão da PCL utilizando a nanocelulose e o 1-dodecanol para as mesmas relações de monômero x iniciador

Como pode-se notar pelas figuras 46 - 47 a conversão da ε -caprolactona utilizando a nanocelulose foi menor no mesmo período de tempo que utilizando o 1-dodecanol. Uma das razões para isso é a de que mesmo com uma quantidade maior de -OHs presentes na molécula, estes estão inativos, assim não influenciaram na reação.

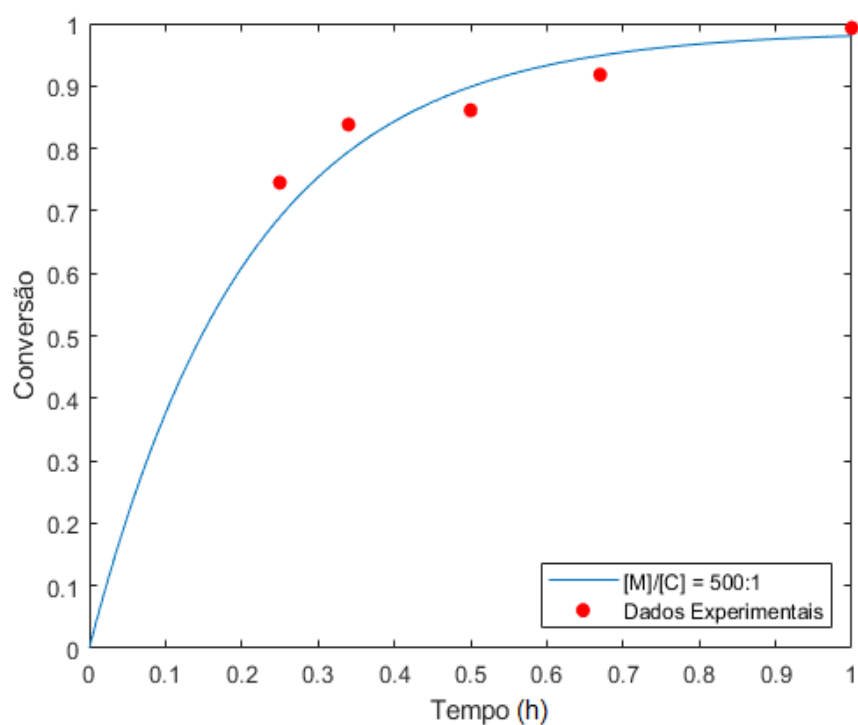


Figura 46: Conversão da ϵ -caprolactona com 1-dodecanol como iniciador. Os círculos em vermelho são os dados experimentais e a linha contínua a simulação

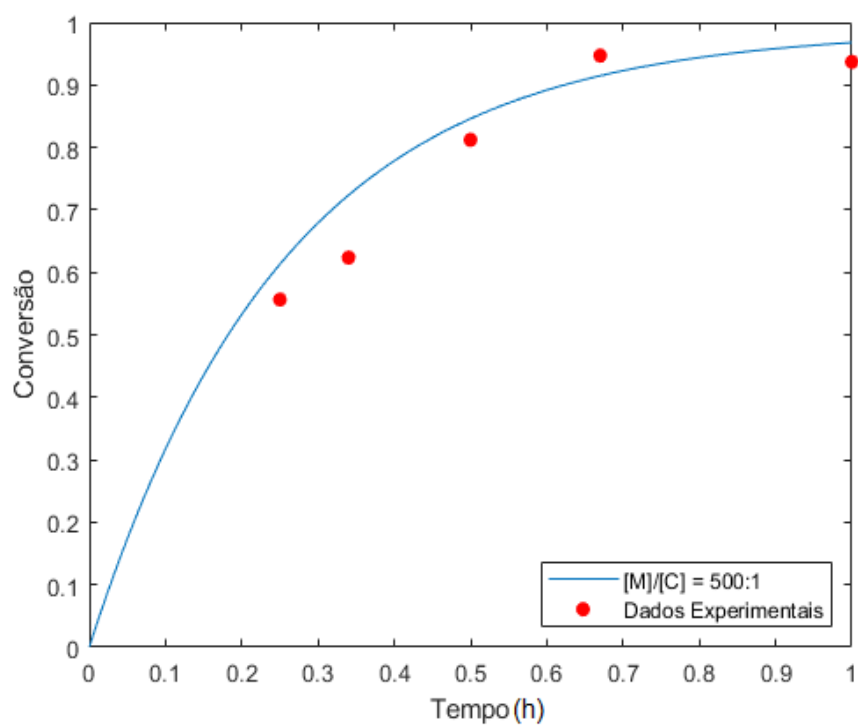


Figura 47: Conversão da ϵ -caprolactona com nanocelulose como iniciador. Os círculos em vermelho são os dados experimentais e a linha contínua a simulação

Para calcular a massa molar mássica média da polimerização com o 1-dodecanol realizou-se análises em um GPC. A figura 48 mostra a simulação e os pontos experimentais. Os valores experimentais foram calculados em duplicada e a simulação se mostrou eficaz para calcular a massa molar no período de 1 hora. A \overline{M}_w da após uma hora de reação foi de $7,29 \times 10^4$ experimental e $6,25 \times 10^4$ pela simulação, uma diferença de 14,2%.

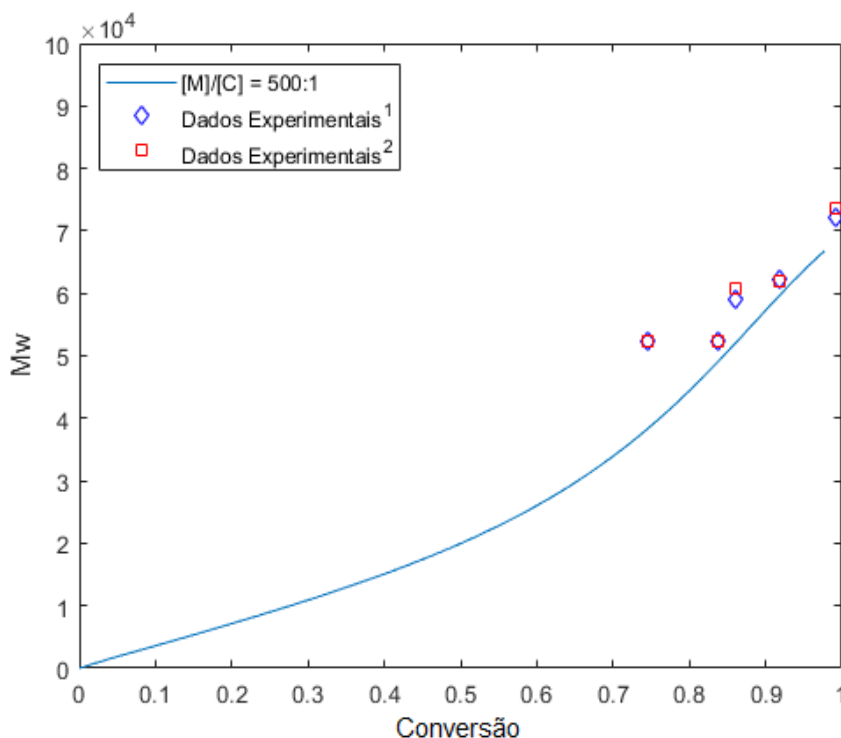


Figura 48: Massa molar mássica média da ε -caprolactona com 1-dodecanol como iniciador. A linha continua é a simulação e os pontos experimentais 1 e 2 são os resultados do GPC.

Não se utilizou o GPC por o THF não consegue dissolver completamente os nanocristais de celulose, e utilizar outros métodos como o HPCL seria necessário separar a celulose da cadeia polimérica para análise. Dessa forma, para calcular a massa molar do polímero como um todo (CNC + PCL) foi utilizando a equação de Flory-Mandlkern, descrito pela Eq. 11. (Koleske and Lundberg, 1969).

$$\overline{M}_w = 1,184 \times 10^{26} [\eta]^{1/2} [\eta_0 S^0 / (1 - \bar{v}\rho)]^{3/2} \quad (Eq. 11)$$

Onde η_0 é a viscosidade do solvente, \bar{v} é o volume específico parcial do polímero e ρ é a densidade do solvente. Aplicando a equação 11 acima para o DMF e policaprolactona, tem-se a relação entre a viscosidade intrínseca $[\eta]$ e a massa molar mássica média \overline{M}_w , como descrito pela equação 12.

$$[\eta] = 1,91 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0,73} \quad (Eq. 12)$$

A tabela 9, apresenta os valores da viscosidade da polimerização utilizando a nanocelulose

como iniciador.

Tabela 9: Relação da viscosidade com a massa molar mássica

Amostras	Viscosidade (dl/g)	Massa molar mássica (g/mol)	Tempo de reação (h)
1	0,68086	7,34E+04	1
2	0,45321	4,20E+04	0,67
3	0,32117	2,62E+04	0,5
4	0,35	2,95E+04	0,34
5	0,195	1,32E+04	0,25

Fonte: ¹ Autoria própria

A figura 49 apresenta os resultados da tabela 9 em relação a conversão. Segundo Marvin (1971) o viscosímetro de Ostwald pode apresentar uma variação de até 5% para mais e para menos no valor da viscosidade. Assim foi calculado o valor da variação que cada ponto poderia ter. Como é possível perceber, os pontos com maior massa molar apresentaram uma variação maior, isso aconteceu porque qualquer variação na viscosidade irá ser elevada a potencia de 10^4 .

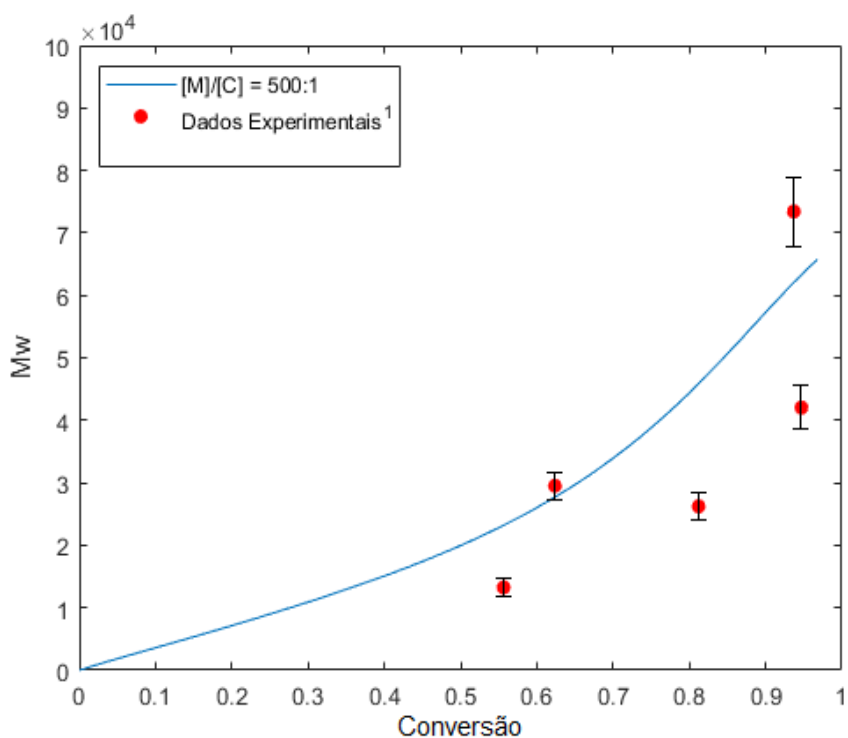


Figura 49: Massa molar mássica média da ϵ -caprolactona com nanocelulose como iniciador. Os círculos em vermelho são os dados experimentais e a linha contínua a simulação.

A simulação se mostrou promissora, ficando na faixa dos pontos experimentais. A \overline{M}_w da PLC com a nanocelulose após uma hora de reação foi de $7,34 \times 10^4$ experimental e $6,57 \times 10^4$ pela simulação, uma diferença de 10,5%. Além disso, pela medição ser feita através da viscosidade, a

variação da temperatura ambiente pode ter influenciado no resultado, possivelmente aumentando a variação dos pontos.

5 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÃO

As motivações e objetivos para elaboração desse trabalho foram o desenvolvimento de um modelo computacional capaz de simular a polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona e do l,l-lactideo com diferentes iniciadores e comparar com resultados experimentais. Os iniciadores utilizados no trabalho foram a nanocelulose, o 1-dodecanol e a própria umidade (sem a adição direta de um iniciador).

Na primeira parte do trabalho foi desenvolvido o modelo matemático e cinético da polimerização do PLA e da PCL utilizando exemplos e dados provenientes da literatura. Através desse modelo, realizou-se o balanço de massa da reação e definiu-se as constantes cinéticas.

Para desenvolver o modelo computacional aplicou o método dos momentos, pois ele consegue simplificar reações complexas. Além disso nas simulações foi utilizado o método implícito Rosenbrock de segunda ordem, presente na biblioteca de solvers do Matlab, pois foi o que apresentou menor tempo de processamento e alta precisão.

Já na segunda parte, testou-se a confiabilidade do código em simular a abertura de anel do l,l-lactideo. A temperatura da simulação foi de até 130°C, pois as cadeias "vivas" e "dormentes" são predominantes nessa faixa. O código demonstrou-se capaz de simular dados de artigos da literatura e com alta precisão.

Como terceira parte, o código foi adaptado para simular a polimerização da ϵ -caprolactona. Foi estudada a polimerização sem a adição de um iniciador, somente com a umidade atuando na reação. Os resultados mostraram a presença de 0,032 mol/L de umidade (impureza) no processo. Sendo que este é um fator extremamente importante, pois ele influenciou no tempo de reação e reduziu a massa molar mássica final.

O tempo de reação da polimerização foi de 16h e a \overline{M}_w final foi $6,5 \times 10^4$, valor muito próximo ao da simulação $6,719 \times 10^4$, uma diferença de apenas 3,36%. Além disso, outros parâmetros cinéticos como a concentração de iniciador, catalisador e ácido octanoico foram estudados.

Os resultados mostraram que o catalisador e o ácido octanoico não apresentam nenhum grande impacto na massa molar mássica média, só afetando o tempo de conversão. Além disso, notou-se que a cadeia dormente é predominante na polimerização, isso é um indicador que a simulação está de acordo com os resultados experimentais e que há grande quantidade de unidades monoméricas em todas as moléculas de polímero.

Finalmente, foi explorado a nanocelulose como iniciador da polimerização. Ao comparar a nanocelulose com o 1-dodecanol, observou-se que a sua conversão foi mais devagar no mesmo período de tempo. Já a conversão do 1-dodecanol foi maior do que da nanocelulose, 99,87% em comparação a 94,17%. Isso ocorre devido a grupos hidróxidos não reativos presentes na molécula da celulose.

A massa molar mássica média foi calculada através da viscosidade. Os resultados mostraram

que a simulação também conseguiu prever o comportamento da polimerização. A \overline{M}_w da PCL após uma hora de reação foi de $7,34 \times 10^4$ experimental e $6,57 \times 10^4$ pela simulação, uma diferença de 10,5%.

Finalmente, a massa molar mássica média da nanocelulose se mostrou promissora ao comparar com o 1-dodecanol. A \overline{M}_w da nanocelulose foi igual a $7,34 \times 10^4$ e a \overline{M}_w do 1-dodecanol $7,29 \times 10^4$ no mesmo período de 1h. Isso demonstra que a viabilidade da nanocelulose como iniciador da polimerização.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

Futuras pesquisas e trabalhos podem realizar modificações na superfície da nanocelulose para melhorar a quantidade de grupos -OH disponíveis. Além disso, pode-se estudar o uso de CNF, sem e com modificações, como iniciador e testar as propriedades mecânicas do polímero final.

Pode-se ampliar a faixa de temperatura da reação para valores mais elevados. Entretanto, um novo modelo cinético e matemático deverá ser elaborado pois nesse caso haverá a presença de quebra de cadeias aleatórias. Outros tipos de polimerização também podem ser exploradas com a CNC, como a co-polimerização da ϵ -caprolactona com o l,l-lactídeo.

6 REFERÊNCIAS

- [1] Albertsson, A.C., Varma, I.K., Srivastava, R.K., 2009. Polyesters from Large Lactones. *Handbook of Ring-Opening Polymerization* , 287–306doi:10.1002/9783527628407.ch11.
- [2] ASTM, 1997. By Authority Of. Technical Report 1. doi:10.3390/e16105416.
- [3] Azimi, B., Nourpanah, P., Rabiee, M., Arbab, S., 2014. Poly (lactide -co- glycolide) Fiber : An Overview. URL: <http://www.jeffjournal.org>.
- [4] Baran, J., Duda, A., Kowalski, A., Penczek, S., Szymanski, R., 1997. Quantitative Comparison of Selectivities in the Polymerisation of Cyclic Esters. *Macromol. Symp.* 123, 93–101. doi:10.1002/masy.19971230110.
- [5] Bui, T., 2010. Explicit and Implicit Methods In Solving Differential Equations. Ph.D. thesis. University of Connecticut.
- [6] Cama, G., Mogosanu, D.E., Houben, A., Dubruel, P., 2016. Synthetic biodegradable medical polyesters: Poly- σ -caprolactone. Elsevier Ltd. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100372-5.00003-9>, doi:10.1016/B978-0-08-100372-5.00003-9.
- [7] Chakrabarty, A., Teramoto, Y., 2018. Recent advances in nanocellulose composites with polymers: A guide for choosing partners and how to incorporate them. *Polymers* 10. doi:10.3390/polym10050517.
- [8] Cheng, Y., Deng, S., Chen, P., Ruan, R., 2009. Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: A review. *Frontiers of Chemistry in China* 4, 259–264. doi:10.1007/s11458-009-0092-x.
- [9] Cyclic, O.F., Carothers, W.H., Dorough, G.L., van Natta, F.J., 1932. STUDIES OF POLYMERIZATION AND RING FORMATION. X. THE REVERSIBLE POLYMERIZATION OF SIX-MEMBERED CYCLIC ESTERS. *Journal of the American Chemical Society* 54, 761–772. URL: <https://doi.org/10.1021/ja01341a046>, doi:10.1021/ja01341a046.
- [10] De Mesquita, J.P., Donnici, C.L., Pereira, F.V., 2010. Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan. *Biomacromolecules* 11, 473–480. doi:10.1021/bm9011985.
- [11] Dechy-Cabaret, O., Martin-Vaca, B., Bourissou, D., 2009. Polyesters from Dilactones. doi:10.1002/9783527628407.ch10.
- [12] Dorfman, K.D., Daoutidis, P., 2017. Numerical Methods with Chemical Engineering Applications. Cambridge University Press, Cambridge. URL: <https://www.cambridge.org/core/books/numerical-methods-with-chemical> doi:DOI: 10.1017/9781316471425.
- [13] Duda, A., Kowalski, A., 2009a. Thermodynamics and Kinetics of Ring - Opening Polymerization. m.

- [14] Duda, A., Kowalski, A., 2009b. Thermodynamics and Kinetics of Ring-Opening Polymerization. m. doi:10.1002/9783527628407.ch1.
- [15] Duda, a., Penczek, S., Kowalski, a., Libiszowski, J., 2000. Polymerizations of epsilon-caprolactone and L,L-dilactide initiated with stannous octoate and stannous butoxide - A comparison. *Macromolecular Symposia* 153, 41–53. URL: <http://apps.isiknowledge.com/InboundService.do?product=WOS&action=re> doi:10.1002/1521-3900(200003)153:1<41::AID-MASY41>3.0.CO;2-I.
- [16] Duda, A., Penezek, S., 1990. Thermodynamics of L-Lactide Polymerization. Equilibrium Monomer Concentration. *Macromolecules* 23, 1636–1639. doi:10.1021/ma00208a012.
- [17] Emadian, S.M., Onay, T.T., Demirel, B., 2017. Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste Management* 59, 526–536. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.006> <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X1630561X>, doi:10.1016/j.wasman.2016.10.006.
- [18] Fernández, J., Etxeberria, A., Sarasua, J.R., 2012. Synthesis, structure and properties of poly(L-lactide-co-??-caprolactone) statistical copolymers. doi:10.1016/j.jmbbm.2012.01.003.
- [19] Groot, W., van Krieken, J., Sliekersl, O., de Vos, S., 2010. Production and Purification of Lactic Acid and Lactide, in: AURAS, R., LIM, L.T., SELKE, S.E.M., TSUJI, H. (Eds.), *Poly(Lactic Acid)*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. chapter 1, pp. 1–18. URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470649848.ch1>, doi:10.1002/9780470649848.ch1.
- [20] Habibi, Y., 2014. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chem. Soc. Rev.* 43, 1519–1542. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3CS60204D>, doi:10.1039/C3CS60204D.
- [21] Hansen, L.P., Smelser, N.J., Bates, P.B., 2000. *Method of Moments*, 195–203.
- [22] He, L., Li, X., Li, W., Yuan, J., Zhou, H., 2012. A method for determining reactive hydroxyl groups in natural fibers: Application to ramie fiber and its modification. *Carbohydrate Research* 348, 95–98. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2011.10.035>, doi:10.1016/j.carres.2011.10.035.
- [23] Hishikawa, Y., Togawa, E., Kondo, T., 2017. Characterization of Individual Hydrogen Bonds in Crystalline Regenerated Cellulose Using Resolved Polarized FTIR Spectra. *ACS Omega* 2, 1469–1476. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsomega.6b00364>, doi:10.1021/acsomega.6b00364.
- [24] Javakhishvili, I., 2010. Nanoscale Polymeric Amphiphiles by Combination of Controlled Polymerizations and "Click" Reactions: Implications for Drug Delivery. Thesis. Technical University of Denmark.

- [25] Jiang, L., Zhang, J., 2013. Biodegradable Polymers and Polymer Blends. 2011, Elsevier. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781455728343000069>, doi:10.1016/B978-1-4557-2834-3.00006-9, arXiv:arXiv:1011.1669v3.
- [26] Jonoobi, M., Mathew, A.P., Abdi, M.M., Makinejad, M.D., Oksman, K., 2012. A Comparison of Modified and Unmodified Cellulose Nanofiber Reinforced Polylactic Acid (PLA) Prepared by Twin Screw Extrusion. *Journal of Polymers and the Environment* 20, 991–997. doi:10.1007/s10924-012-0503-9.
- [27] Kargarzadeh, H., Huang, J., Lin, N., Ahmad, I., Mariano, M., Dufresne, A., Thomas, S., Gałęski, A., 2018. Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites. *Progress in Polymer Science* 87, 197–227. doi:10.1016/j.progpolymsci.2018.07.008.
- [28] Kattner, G., Koch, B., Meeresforschung, P.U.N.D., 2009. Edited by. volume 2008.
- [29] Koleske, J., Lundberg, R., 1969. Lactone polymers. II. Hydrodynamic properties and unperturbed dimensions of poly- ϵ -caprolactone. ... *Polymer Science Part A-2: Polymer* ... 907, 897–907. URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pol.1969.160070514/abstract> doi:10.1002/pol.1969.160070514.
- [30] Kowalski, A., Duda, A., Penczek, S., 2000. Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. 3. † Polymerization of 1, 1-Dilactide. *Macromolecules* 33, 7359–7370. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma000125o>, doi:10.1021/ma000125o.
- [31] Kowalski, A., Duda, A., Stanis, Penczek, S., 1998. Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin(II) octoate, 1, Polymerization of ϵ -caprolactone. *Macromolecular Rapid Communications* 19, 567–572. doi:10.1002/(SICI)1521-3927(19981101)19:11<567::AID-MARC567>3.0.CO;2-T.
- [32] Kowalski, A., Libiszowski, J., Biela, T., Cypryk, M., Duda, A., Penczek, S., 2005. Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin (II) Octoate . Polymerization of ϵ -Caprolactone and 1, 1-Lactide Co-initiated with Primary Amines Co-initiated with Primary Amines. *Society* , 8170–8176doi:10.1021/ma050752j.
- [33] Kowalski, A., Libiszowski, J., Majerska, K., Duda, A., Penczek, S., 2007. Kinetics and mechanism of ϵ -caprolactone and 1,l-lactide polymerization coinited with zinc octoate or aluminum acetylacetonate: The next proofs for the general alkoxide mechanism and synthetic applications. *Polymer* 48, 3952–3960. doi:10.1016/j.polymer.2007.05.007.
- [34] Kricheldorf, H.R., Kreiser-Saunders, I., Stricker, A., 2000. Polylactones 48. SnOct 2 -Initiated Polymerizations of Lactide: A Mechanistic Study. *Macromolecules* 33, 702–709. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ma991181w>, doi:10.1021/ma991181w.
- [35] Larsen, R., 2013. ROP of PCL via Sn (II) Octoate Optimization and charaterization , 1–78.

- [36] Lecomte, P., Jérôme, R., 2004. Ring Opening Polymerization. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* 11, 547–566.
- [37] Lin, N., Dufresne, A., 2014. Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees. *Nanoscale* 6, 5384–5393. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3NR06761K>, doi:10.1039/C3NR06761K.
- [38] Martinez, G.A., Lasprilla, A.J., Figueroa, J.E., Barbosa, M.I.R., Jardini, A.L., Filho, R.M., 2012. Modeling and simulation of Poly-lactic acid synthesis in batch process for biomedical applications. *Computer Aided Chemical Engineering* 30, 977–981. doi:10.1016/B978-0-444-59520-1.50054-3.
- [39] Marvin, R.S., 1971. The accuracy of measurements of viscosity of liquids. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry* 75A, 535. URL: https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/75A/jresv75An6p535_A1b.pdf, doi:10.6028/jres.075A.041.
- [40] Mastan, E., Zhu, S., 2015. Method of moments: A versatile tool for deterministic modeling of polymerization kinetics. *European Polymer Journal* 68, 139–160. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.018>, doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.04.018.
- [41] Mazarro, R., Gracia, I., Rodríguez, J.F., Storti, G., Morbidelli, M., 2012. Kinetics of the ring-opening polymerization of D,L-lactide using zinc (II) octoate as catalyst. *Polymer International* 61, 265–273. doi:10.1002/pi.3182.
- [42] McKeen, L., 2012. 12 - Renewable Resource and Biodegradable Polymers, in: McKeen, L.B.T.T.E.o.S.o.P., Edition), E.T. (Eds.), *Plastics Design Library*. William Andrew Publishing, Boston, pp. 305–317. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781455725984000125> doi:https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-2598-4.00012-5.
- [43] Mehta, R., 2006. MODELING AND SIMULATION OF POLY(LACTIC ACID) POLYMERIZATION. Thesis. THAPAR INSTITUTE OF ENGINEERING and TECHNOLOGY.
- [44] Mochizuki, M., 2010. Textile Applications. *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications* , 469–476doi:10.1002/9780470649848.ch29.
- [45] Monk, P., Zhang, S., 2002. Ordinary Differential Equations , 1–4.
- [46] NIJENHUIS, A.J., GRIJPMAN, D.W., PENNING, A.J., 1992. Lewis Acid-Catalyzed Polymerization of L-Lactide - Kinetics and Mechanism of the Bulk-Polymerization. *Macromolecules* 25, 6419–6424. URL: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?db=pubmed&cmd=Retrieve> doi:10.1021/ma00050a006.
- [47] Nova Institut, 2013. Bio-based polymers - Production capacity , 1–13URL: http://www.bio-based.eu/market_study/media/13-03-06PRMSBiopolymerslo
- [48] Obuchi, S., Ogawa, S., 2010. Packaging and Other Commercial Applications. URL: <https://doi.org/10.1002/9780470649848.ch28>, doi:doi:10.1002/9780470649848.ch28.

- [61] Rutkowska, M., Krasowska, K., Heimowska, A., Steinka, I., Janik, H., Haponiuk, J., Karlsson, S., 2002. Biodegradation of Modified Poly(ϵ -caprolactone) in Different Environments. *Polish Journal of Environmental Studies* 11, 413–420.
- [62] von Schenck, H., Ryner, M., Albertsson, A.c., Svensson, M., 2002. Ring-Opening Polymerization of Lactones and Lactides with Sn(IV) and Al(III) Initiators. *Macromolecules* 35, 1556–1562. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma011653i>, doi:10.1021/ma011653i.
- [63] Sin, L.T., Rahmat, A.R., Rahman, W.A.W.A., 2012a. Applications of Poly(lactic Acid). Elsevier. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-4557-2834-3.00003-3>, doi:10.1016/B978-1-4557-2834-3.00003-3, arXiv:arXiv:1011.1669v3.
- [64] Sin, L.T., Rahmat, A.R., Rahman, W.A.W.A., 2012b. Overview of Poly(lactic Acid). Elsevier. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-4557-2834-3.00002-1>, doi:10.1016/B978-1-4557-2834-3.00002-1.
- [65] Södergård, A., Stolt, M., 2010. Industrial Production of High Molecular Weight Poly(Lactic Acid), in: Poly(Lactic Acid). John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. iii, pp. 27–41. URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470649848.ch3>, doi:10.1002/9780470649848.ch3.
- [66] Sosnowski, S., Lewinski, P., 2015. L-Lactide polymerization catalysed by Tin(II) 2-ethyl-hexanoate. A deeper look at chain transfer reactions. *Polym. Chem.*, 1–3 URL: <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2015/PY/C5PY00748H>, doi:10.1039/C5PY00748H.
- [67] Storey, R.F., Sherman, J.W., 2002. Kinetics and Mechanism of the Stannous Octoate-Catalyzed Bulk Polymerization of ϵ -Caprolactone. *Macromolecules* 35, 1504–1512. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma010986c>, doi:10.1021/ma010986c.
- [68] Stridsberg, K.M., Ryner, M., Albertsson, A.C., 2002. Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with designed Macromolecular Architecture. volume 157. URL: <http://www.springerlink.com/index/u46b3yu0657gklyg.pdf%5Cnhttp://link.springer.com/10.1007/3-540-45734-8-2>, doi:10.1007/3-540-45734-8-2.
- [69] Su, W.F., 2013. Principles of Polymer Design and Synthesis. volume 82 of *Lecture Notes in Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin. URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-38730-2>, doi:10.1007/978-3-642-38730-2.
- [70] Suzuki, S., Ikada, Y., Obuchi, S., Ogawa, S., 2010. Medical Applications. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken. doi:10.1002/9780470649848.
- [71] Tsuji, H., 2010. Hydrolytic Degradation. Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, 345–381 doi:10.1002/9780470649848.ch21.
- [72] Weng, F., Li, X., Wang, Y., Wang, W.J., Severtson, S.J., 2015. Kinetics and Modeling of Ring-Opening Copolymerization of L-Lactide

- and ϵ -Caprolactone. *Macromolecular Reaction Engineering* 9, 535–544. URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/mren.201500009>, doi:10.1002/mren.201500009.
- [73] Witzke, D.R., Narayan, R., Kolstad, J.J., 1997. Reversible Kinetics and Thermodynamics of the Homopolymerization of ϵ -Lactide with 2-Ethylhexanoic Acid Tin(II) Salt. *Macromolecules* 30, 7075–7085. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma970631m>, doi:10.1021/ma970631m.
- [74] Woodruff, M.A., Hutmacher, D.W., 2010. The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science* 35, 1217–1256. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670010000419>, doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002.
- [75] Xiao, L., Wang, B., Yang, G., Gauthier, M., 2006. Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials : Synthesis , Modification and Applications. *Biomedical Science, Engineering and Technology* , 247–282doi:10.5772/23927.
- [76] Yang, M.H., Lin, Y.H., 2009. Measurement and Simulation of Thermal Stability of PolyLactic Acid by Thermogravimetric Analysis. *Journal of Testing and Evaluation*, 37, 1–7. doi:10.1520/JTE102271.
- [77] Yu, Y., 2011. Synthesis, Kinetics and Functionalization of PLA and PLA based Biomaterials. Thesis. Swiss Federal Institute of Technology.
- [78] Yu, Y., Fischer, E.J., Storti, G., Morbidelli, M., 2014. Modeling of Molecular Weight Distribution in Ring-Opening Polymerization of ϵ -Lactide. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53, 7333–7342. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie4028999>, doi:10.1021/ie4028999.
- [79] Yu, Y., Storti, G., Morbidelli, M., 2009. Ring-opening polymerization of L,L-lactide: Kinetic and modeling study. *Macromolecules* 42, 8187–8197. doi:10.1021/ma901359x.
- [80] Yu, Y., Storti, G., Morbidelli, M., 2011. Kinetics of Ring-Opening Polymerization of L,L-Lactide. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50, 7927–7940. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie200117n>, doi:10.1021/ie200117n.
- [81] Zhang, H., Luo, X., Lin, X., Lu, X., Zhou, Y., Tang, Y., 2016. Polycaprolactone/chitosan blends: Simulation and experimental design. *Materials and Design* 90, 396–402. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.108>, doi:10.1016/j.matdes.2015.10.108.

APÊNDICES

A - EQUAÇÕES DAS CADEIAS VIVAS E DORMENTES

As equações A1 até A6 descrevem os momentos de ordem 1, 2 e 3 para as cadeias vivas e dormentes referentes as reações completas.

Momento das cadeias vivas:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = +k_{a1}\mu_0C - k_{a2}\lambda_0A + k_pMI - k_s\lambda_0ROH + k_s\mu_0I \quad (A1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1}{dt} = & +k_{a1}\mu_1C - k_{a2}\lambda_1A + k_pMI + k_pM\lambda_0 - k_d\lambda_0 - k_s\lambda_1ROH + k_s\mu_1I \\ & - k_s\lambda_1\mu_0 + k_s\mu_1\lambda_0 - k_{te}\lambda_1(\mu_1 - \mu_0) + \frac{1}{2}k_{te}\lambda_0(\mu_2 - \mu_1) \end{aligned} \quad (A2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2}{dt} = & +k_{a1}\mu_2C - k_{a2}\lambda_2A + k_pMI + k_pM(2\lambda_1 + \lambda_0) + k_d(\lambda_0 - 2\lambda_1) - k_s\lambda_2ROH \\ & + k_s\mu_2I - k_s\lambda_2\mu_0 + k_s\mu_2\lambda_0 + \frac{1}{3}k_{te}\lambda_0(\lambda_1 - \lambda_3) + k_{te}\lambda_1(\lambda_2 - \lambda_1) - k_{te}\lambda_2(\mu_1 - \mu_0) \\ & + \frac{1}{6}k_{te}(2\mu_3 - 3\mu_2 + \mu_1) \end{aligned} \quad (A3)$$

Momento das cadeias dormentes:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = -k_{a1}\mu_0C + k_{a2}\lambda_0A + k_s\lambda_0ROH - k_s\mu_0I \quad (A4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1}{dt} = & -k_{a1}\mu_1C + k_{a2}\lambda_1A + k_s\lambda_1ROH - k_s\mu_1I + k_s\lambda_1\mu_0 - k_s\mu_1\lambda_0 + k_{te}\lambda_1(\mu_1 - \mu_0) \\ & - \frac{1}{2}k_{te}\lambda_0(\mu_2 - \mu_1) \end{aligned} \quad (A5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2}{dt} = & -k_{a1}\mu_2C + k_{a2}\lambda_2A + k_s\lambda_2ROH - k_s\mu_2I + k_s\lambda_2\mu_0 - k_s\mu_2\lambda_0 + k_{te}\lambda_2(\mu_1 - \mu_0) \\ & + k_{te}\lambda_1(\mu_2 - \mu_1) - \frac{1}{6}k_{te}\lambda_0(-4\mu_3 + 3\mu_2 + \mu_1) \end{aligned} \quad (A6)$$

Já as equações A7 até A12 descrevem os momentos de ordem 1, 2 e 3 para as cadeias vivas e dormentes referentes as reações otimizadas.

Momento das cadeias vivas:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = + k_{a1}\mu_0 C + k_p M I + k_s \mu_0 I \quad (\text{A7})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1}{dt} = & + k_{a1}\mu_1 C + k_p M I + k_p M \lambda_0 - k_d \lambda_0 + k_s \mu_1 I - k_s \lambda_1 \mu_0 + k_s \mu_1 \lambda_0 \\ & - k_{te} \lambda_1 (\mu_1 - \mu_0) + \frac{1}{2} k_{te} \lambda_0 (\mu_2 - \mu_1) \end{aligned} \quad (\text{A8})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2}{dt} = & + k_{a1}\mu_2 C + k_p M I + k_p M (2\lambda_1 + \lambda_0) + k_d (\lambda_0 - 2\lambda_1) + k_s \mu_2 I - k_s \lambda_2 \mu_0 + k_s \mu_2 \lambda_0 \\ & + \frac{1}{3} k_{te} \lambda_0 (\lambda_1 - \lambda_3) + k_{te} \lambda_1 (\lambda_2 - \lambda_1) - k_{te} \lambda_2 (\mu_1 - \mu_0) + \frac{1}{6} k_{te} (2\mu_3 - 3\mu_2 + \mu_1) \end{aligned} \quad (\text{A9})$$

Momento das cadeias dormentes:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = - k_{a1}\mu_0 C + k_{a2}\lambda_0 A \quad (\text{A10})$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = - k_{a1}\mu_1 C + k_{a2}\lambda_1 A + k_s \lambda_1 \mu_0 - k_s \mu_1 \lambda_0 + k_{te} \lambda_1 (\mu_1 - \mu_0) - \frac{1}{2} k_{te} \lambda_0 (\mu_2 - \mu_1) \quad (\text{A11})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2}{dt} = & - k_{a1}\mu_2 C + k_{a2}\lambda_2 A + k_s \lambda_2 \mu_0 - k_s \mu_2 \lambda_0 + k_{te} \lambda_2 (\mu_1 - \mu_0) + k_{te} \lambda_1 (\mu_2 - \mu_1) \\ & - \frac{1}{6} k_{te} \lambda_0 (-4\mu_3 + 3\mu_2 + \mu_1) \end{aligned} \quad (\text{A12})$$

B - EQUAÇÕES DO BALANÇO DE MASSA

As equações B1 a B8 descrevem o balanço de massa para a polimerização por abertura de anel da ε -Caprolactona e L-Lactídeo em um reator batelada.

$$\frac{dC}{dt} = -k_{a1}CROH + k_{a2}IA - k_{a1}C \sum_{n=1}^{\infty} D_n + k_{a2}A \sum_{n=1}^{\infty} R_n \quad (B1)$$

$$\frac{dA}{dt} = +k_{a1}CROH - k_{a2}IA + k_{a1}C \sum_{n=1}^{\infty} D_n - k_{a2}A \sum_{n=1}^{\infty} R_n \quad (B2)$$

$$\frac{dROH}{dt} = -k_{a1}CROH + k_{a2}IA - k_sROH \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_sI \sum_{n=1}^{\infty} D_n \quad (B3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dt} = & -k_pMI + k_dR_1 + k_{a1}CROH - k_{a2}IA + k_sROH \sum_{n=1}^{\infty} R_n \\ & - k_sI \sum_{n=1}^{\infty} D_n \end{aligned} \quad (B4)$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_pMI + k_pM \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_d \sum_{n=1}^{\infty} R_n \quad (B5)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{dt} = & +k_pMI - k_pMR_1 + k_dR_2 + k_{a1}D_1C - k_{a2}R_1A - k_sR_1ROH \\ & + k_sD_1I - k_sR_1\mu_0 + k_sD_1\lambda_0 + k_{te}R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)R_i \right) \\ & - k_{te}R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)D_i \right) \end{aligned} \quad (B6)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_n}{dt} = & +k_pR_{n-1} - k_pMR_n + k_dR_{n+1} - k_dR_n + k_{a1}D_nC - k_{a2}R_nA \\ & - k_sR_nROH + k_sD_nI - k_sR_n\mu_0 + k_sD_n\lambda_0 + k_{te}R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)R_i \right) \\ & - k_{te}\lambda_0(n-1)R_n + k_{te}\lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} R_i \right) + k_{te} \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} R_k \right) \\ & - k_{te}R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)D_i \right) + k_{te}\lambda_0 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)R_i \right) \end{aligned} \quad (B7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dD_n}{dt} = & -k_{a1}D_nC + k_{a2}R_nA + k_sR_nROH - k_sD_nI + k_sR_n\mu_0 - k_sD_n\lambda_0 \\ & + k_{te}\lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} D_i \right) - k_{te}(n-1)D_n\lambda_0 \end{aligned} \quad (B8)$$

Já as equações B9 a B14 descrevem o balanço de massa das equações cinéticas otimizadas para a polimerização por abertura de anel da ε -Caprolactona e L-Lactídeo em um reator batelada.

$$\frac{dC}{dt} = -k_{a1}C \sum_{n=1}^{\infty} D_n + k_{a2}A \sum_{n=1}^{\infty} R_n \quad (\text{B9})$$

$$\frac{dA}{dt} = +k_{a1}C \sum_{n=1}^{\infty} D_n - k_{a2}A \sum_{n=1}^{\infty} R_n \quad (\text{B10})$$

$$\frac{dM}{dt} = +k_pM \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_d \sum_{n=1}^{\infty} R_n \quad (\text{B11})$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{dt} = & -k_pMR_1 + k_dR_2 + k_{a1}D_1C - k_{a2}R_1A - k_sR_1\mu_0 + k_sD_1\lambda_0 \\ & + k_{te}R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)R_i \right) - k_{te}R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)D_i \right) \end{aligned} \quad (\text{B12})$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_n}{dt} = & +k_pR_{n-1} - k_pMR_n + k_dR_{n+1} - k_dR_n + k_{a1}D_nC - k_{a2}R_nA \\ & - k_sR_n\mu_0 + k_sD_n\lambda_0 + k_{te}R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)R_i \right) - k_{te}\lambda_0(n-1)R_n \\ & + k_{te}\lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} R_i \right) + k_{te} \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} R_k \right) \\ & - k_{te}R_n \left(\sum_{j=1}^{\infty} (i-1)D_i \right) + k_{te}\lambda_0 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)R_i \right) \end{aligned} \quad (\text{B13})$$

$$\begin{aligned} \frac{dD_n}{dt} = & -k_{a1}D_nC + k_{a2}R_nA + k_sR_n\mu_0 - k_sD_n\lambda_0 + k_{te}\lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} D_i \right) \\ & - k_{te}(n-1)D_n\lambda_0 \end{aligned} \quad (\text{B14})$$

C - RESOLUÇÃO DO MÉTODO DOS MOMENTOS

A seguir está descrito todas as etapas de resolução do método dos momentos para o PLA e PCL. Para facilitar a compreensão dos cálculos iremos separar os momentos em 2 partes. A primeira sendo referente as etapas de iniciação, propagação e transferência de cadeia. A segunda será somente a etapa transesterificação

Momento de ordem 0 para a cadeia dormente:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n^0 \frac{d[D_n]}{dt} \quad (C1)$$

$$= \frac{d[D_1]}{dt} + \sum_{n=2}^{\infty} n^0 \frac{d[D_n]}{dt} \quad (C1.1)$$

$$\begin{aligned} &= +k_{a1}D_1C + k_{a2}R_1A + k_sR_1ROH - k_sD_1I + k_sR_1 \sum_{i=1}^{\infty} D_i - k_sD_1 \sum_{i=1}^{\infty} R_i \\ &+ \sum_{n=2}^{\infty} n^0 \left(-k_{a1}D_nC + k_{a2}AR_n + k_sROHR_n - k_sID_n + k_sR_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i - k_sD_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \right. \\ &\left. + k_{te} \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} D_k \right) - (n-1)D_n\lambda_0 \right) \end{aligned} \quad (C1.2)$$

Resolução da primeira parte:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0}{dt} &= +k_{a1}D_1C + k_{a2}R_1A + k_sR_1ROH - k_sD_1I + k_sR_1 \sum_{i=1}^{\infty} D_i - k_sD_1 \sum_{i=1}^{\infty} R_i \\ &- k_{a1}C \sum_{n=2}^{\infty} D_n + k_{a2}A \sum_{n=2}^{\infty} R_n + k_sROH \sum_{n=2}^{\infty} R_n - k_sI \sum_{n=2}^{\infty} D_n + k_s \sum_{n=2}^{\infty} R_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i \\ &- k_s \sum_{n=2}^{\infty} D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \end{aligned} \quad (C2)$$

$$\begin{aligned} &= -k_{a1}C \sum_{n=1}^{\infty} D_n + k_{a2}A \sum_{n=1}^{\infty} R_n + k_sROH \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_sI \sum_{n=1}^{\infty} D_n + k_s \sum_{n=1}^{\infty} R_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i \\ &- k_s \sum_{n=1}^{\infty} D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \end{aligned} \quad (C2.1)$$

$$= -k_{a1}C\mu_0 + k_{a2}A\lambda_0 + k_sROH\lambda_0 - k_sI\mu_0 \quad (C2.2)$$

Resolução da segunda parte:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = + k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} \left[\left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} D_k \right) - (n-1)D_n\lambda_0 \right] \quad (C3)$$

Separando os 2 termos em i e ii , têm-se:

$$+ k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} D_k \right) \quad (C3.1)$$

$$+ k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} (-(n-1)D_n\lambda_0) \quad (C3.2)$$

Resolvendo o termo (C3.1):

$$(C3.1) = k_{te} \left(\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} D_k \right)$$

Aonde:

$$\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=i+1}^{\infty}$$

Assim:

$$k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=i+1}^{\infty} \sum_{k=n-i+1}^{\infty} R_i D_k = k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{k=m+1}^{\infty} R_i D_k$$

Onde: $n = m+i$;

$$\begin{aligned} &= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} R_i \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{k=m+1}^{\infty} D_k \\ &= + k_{te} \lambda_0 \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{k=m+1}^{\infty} D_k \\ &= + k_{te} \lambda_0 \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{k-1} D_k \\ &= + k_{te} \lambda_0 \sum_{k=1}^{\infty} D_k (k-1) \\ &= + k_{te} \lambda_0 (\mu_1 - \mu_0) \end{aligned} \quad (C3.1)$$

Resolvendo o termo (C3.2):

$$\begin{aligned}
 (C3.2) &= -k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} (n-1) D_n \lambda_0 \\
 &= -k_{te} \lambda_0 \sum_{n=1}^{\infty} (n-1) D_n \\
 &= -k_{te} \lambda_0 (\mu_1 - \mu_0)
 \end{aligned} \tag{C3.2}$$

Juntando os termos (C3.1) + (C3.2) temos que o termo (C3) vale:

$$\begin{aligned}
 (C3) &= +k_{te} \lambda_0 (\mu_1 - \mu_0) - k_{te} \lambda_0 (\mu_1 - \mu_0) \\
 (C3) &= 0
 \end{aligned}$$

Após resolvermos as duas partes, nós então as combinamos. O resultado é o Momento de Ordem 0 da cadeia dormente, descrito pela equação C4.

$$\frac{d\mu_0}{dt} = -k_{a1} C \mu_0 + k_{a2} A \lambda_0 + k_s ROH \lambda_0 - k_s I \mu_0 \tag{C4}$$

Momento de ordem 1 para a cadeia dormente:

$$\frac{d\mu_1}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n^1 \frac{d[D_n]}{dt} \tag{C5}$$

$$= \frac{d[D_1]}{dt} + \sum_{n=2}^{\infty} n^1 \frac{d[D_n]}{dt} \tag{C5.1}$$

$$\begin{aligned}
 &= +k_{a1} D_1 C + k_{a2} R_1 A + k_s R_1 ROH - k_s D_1 I + k_s R_1 \sum_{i=1}^{\infty} D_i - k_s D_1 \sum_{i=1}^{\infty} R_i \\
 &+ \sum_{n=2}^{\infty} n^1 \left(-k_{a1} D_n C + k_{a2} A R_n + k_s ROH R_n - k_s I D_n + k_s R_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i - k_s D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \right. \\
 &\left. + k_{te} \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} D_k \right) - (n-1) D_n \lambda_0 \right)
 \end{aligned} \tag{C5.2}$$

Resolução da primeira parte:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1}{dt} = & + k_{a1}D_1C + k_{a2}R_1A + k_sR_1ROH - k_sD_1I + k_sR_1 \sum_{i=1}^{\infty} D_i - k_sD_1 \sum_{i=1}^{\infty} R_i \\ & - k_{a1}C \sum_{n=2}^{\infty} nD_n + k_{a2}A \sum_{n=2}^{\infty} nR_n + k_sROH \sum_{n=2}^{\infty} nR_n - k_sI \sum_{n=2}^{\infty} nD_n \\ & + k_s \sum_{n=2}^{\infty} nR_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i - k_s \sum_{n=2}^{\infty} nD_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \end{aligned} \quad (C6)$$

$$\begin{aligned} = & - k_{a1}C \sum_{n=1}^{\infty} nD_n + k_{a2}A \sum_{n=1}^{\infty} nR_n + k_sROH \sum_{n=1}^{\infty} nR_n - k_sI \sum_{n=1}^{\infty} nD_n \\ & + k_s \sum_{n=1}^{\infty} nR_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i - k_s \sum_{n=1}^{\infty} nD_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \end{aligned} \quad (C6.1)$$

$$= - k_{a1}C\mu_1 + k_{a2}A\lambda_1 + k_sROH\lambda_1 - k_sI\mu_1 + k_s\lambda_1\mu_0 - k_s\mu_1\lambda_0 \quad (C6.2)$$

Resolução da segunda parte:

$$\frac{d\mu_1}{dt} = + k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n \left[\left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} D_k \right) - (n-1)D_n\lambda_0 \right] \quad (C7)$$

Separando os 2 termos em (C7.1) e (C7.2), têm-se:

$$+ k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} D_k \right) \quad (C7.1)$$

$$+ k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n (-(n-1)D_n\lambda_0) \quad (C7.2)$$

Resolvendo o termo (C7.1):

$$(C7.1) = k_{te} \left(\sum_{n=2}^{\infty} n \sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} D_k \right)$$

Aonde:

$$\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=i+1}^{\infty}$$

Assim:

$$k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=i+1}^{\infty} \sum_{k=n-i+1}^{\infty} nR_iD_k = k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{k=m+1}^{\infty} (m+i)R_iD_k$$

Onde: $n = m+i$;

$$\begin{aligned}
 & \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{k=m+1}^{\infty} = \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{k-1} \\
 &= \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{k-1} (m+i) R_i D_k \\
 &= \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=2}^{\infty} \left[\frac{1}{2} k(k-1) R_i D_k + (k-1) i R_i D_k \right] \\
 &= k_{te} \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} R_i \sum_{k=1}^{\infty} k(k-1) D_k + \sum_{i=1}^{\infty} i R_i \sum_{k=1}^{\infty} (k-1) D_k \right] \\
 (C7.1) &= k_{te} \left(\frac{1}{2} \lambda_0 (\mu_2 - \mu_1) + \lambda_1 (\mu_1 - \mu_0) \right)
 \end{aligned}$$

Resolvendo o termo (C7.2):

$$\begin{aligned}
 (C7.2) &= -k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) D_n \lambda_0 \\
 &= -k_{te} \lambda_0 \sum_{n=2}^{\infty} n^2 D_n - \sum_{n=2}^{\infty} n D_n \\
 &= -k_{te} \lambda_0 \left[\sum_{n=1}^{\infty} n^2 (D_n - D_1) - \sum_{n=1}^{\infty} n (D_n - D_1) \right] \\
 (C7.2) &= -k_{te} \lambda_0 (\mu_2 - \mu_1)
 \end{aligned}$$

Juntando os termos (C7.1) + (C7.2) temos que o termo (C7):

$$\begin{aligned}
 (C7) &= +k_{te} \left[\left(\frac{1}{2} \lambda_0 (\mu_2 - \mu_1) + \lambda_1 (\mu_1 - \mu_0) \right) - \lambda_0 (\mu_2 - \mu_1) \right] \\
 (C7) &= -\frac{1}{2} k_{te} \lambda_0 (\mu_2 - \mu_1) + \lambda_1 (\mu_1 - \mu_0)
 \end{aligned}$$

Da mesma maneira que resolvemos o momento de ordem 0, na etapa final temos que juntar a primeira com a segunda parte. Dessa forma o Momento de Ordem 1 da cadeia dormente vale:

$$\frac{d\mu_1}{dt} = -k_{a1}C\mu_1 + k_{a2}A\lambda_1 + k_sROH\lambda_1 - k_sI\mu_1 + k_s\lambda_1\mu_0 - k_s\mu_1\lambda_0 - \frac{1}{2}k_{te}\lambda_0(\mu_2 - \mu_1) + \lambda_1(\mu_1 - \mu_0) \quad (C8)$$

Momento de Ordem 2 para cadeia dormente:

$$\frac{d\mu_2}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \frac{d[D_n]}{dt} \quad (C9)$$

$$= \frac{d[D_1]}{dt} + \sum_{n=2}^{\infty} n^2 \frac{d[D_n]}{dt} \quad (C9.1)$$

$$\begin{aligned} &= +k_{a1}D_1C + k_{a2}R_1A + k_sR_1ROH - k_sD_1I + k_sR_1 \sum_{i=1}^{\infty} D_i - k_sD_1 \sum_{i=1}^{\infty} R_i \\ &+ \sum_{n=2}^{\infty} n^2 \left(-k_{a1}D_nC + k_{a2}AR_n + k_sROHR_n - k_sID_n + k_sR_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i - k_sD_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \right. \\ &\left. + k_{te} \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} D_k \right) - (n-1)D_n\lambda_0 \right) \end{aligned} \quad (C9.2)$$

Resolução da primeira parte:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2}{dt} &= +k_{a1}D_1C + k_{a2}R_1A + k_sR_1ROH - k_sD_1I + k_sR_1 \sum_{i=1}^{\infty} D_i - k_sD_1 \sum_{i=1}^{\infty} R_i \\ &- k_{a1}C \sum_{n=2}^{\infty} n^2 D_n + k_{a2}A \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n + k_sROH \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n - k_sI \sum_{n=2}^{\infty} n^2 D_n \\ &+ k_s \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i - k_s \sum_{n=2}^{\infty} n^2 D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \end{aligned} \quad (C10)$$

$$\begin{aligned} &= -k_{a1}C \sum_{n=1}^{\infty} n^2 D_n + k_{a2}A \sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n + k_sROH \sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n - k_sI \sum_{n=1}^{\infty} n^2 D_n \\ &+ k_s \sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i - k_s \sum_{n=1}^{\infty} n^2 D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \end{aligned} \quad (C10.1)$$

$$= -k_{a1}C\mu_2 + k_{a2}A\lambda_2 + k_sROH\lambda_2 - k_sI\mu_2 + k_s\lambda_2\mu_0 - k_s\mu_2\lambda_0 \quad (C10.2)$$

Resolução da segunda parte:

$$\frac{d\mu_2}{dt} = + k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 \left[\left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} D_k \right) - (n-1) D_n \lambda_0 \right] \quad (C11)$$

Separando os 2 termos em (C11.1) e (C11.2), têm-se:

$$+ k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} D_k \right) \quad (C11.1)$$

$$+ k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 (-(n-1) D_n \lambda_0) \quad (C11.2)$$

Resolvendo o termo (C11.1):

$$(C11.1) = k_{te} \left(\sum_{n=2}^{\infty} n^2 \sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} D_k \right)$$

Onde:

$$\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=i+1}^{\infty}$$

Então:

$$k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=i+1}^{\infty} \sum_{k=n-i+1}^{\infty} n^2 R_i D_k = k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{k=m+1}^{\infty} (m+i)^2 R_i D_k$$

No qual: $n = m+i$;

$$\begin{aligned} & \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{k=m+1}^{\infty} = \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{k-1} \\ & = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{k-1} (m+i)^2 R_i D_k \\ & = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{k-1} (m^2 + 2mi + i^2) R_i D_k \\ & = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=2}^{\infty} \left[\frac{1}{6} k(k-1)(2k-1) R_i D_k + i^2 (k-1) R_i D_k + k(k-1) i R_i D_k \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= k_{te} \left[\frac{1}{6} \sum_{i=1}^{\infty} R_i \sum_{k=1}^{\infty} k(k-1)(2k-1)D_k + \sum_{i=1}^{\infty} i^2 R_i \sum_{k=1}^{\infty} (k-1) + \sum_{i=1}^{\infty} i R_i \sum_{k=1}^{\infty} k(k-1) \right] \\
(C11.1) &= k_{te} \left[\frac{1}{6} \lambda_0 (2\mu_3 - 3\mu_2 + \mu_1) + \lambda_2 (\mu_1 - \mu_0) + \lambda_1 (\mu_2 - \mu_1) \right]
\end{aligned}$$

Resolvendo o termo (C11.2):

$$\begin{aligned}
(C11.2) &= -k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 (n-1) D_n \lambda_0 \\
&= -k_{te} (n-1) \lambda_0 \sum_{n=2}^{\infty} n^2 D_n \\
&= -k_{te} \lambda_0 \sum_{n=1}^{\infty} n^2 (n-1) D_n \\
(C11.2) &= -k_{te} \lambda_0 (\mu_3 - \mu_2)
\end{aligned}$$

Juntando os termos (C11.1) e (C11.2) temos que o termo (C11):

$$\begin{aligned}
(C11) &= +k_{te} \left[\frac{1}{6} \lambda_0 (2\mu_3 - 3\mu_2 + \mu_1) + \lambda_2 (\mu_1 - \mu_0) + \lambda_1 (\mu_2 - \mu_1) \right] - k_{te} \lambda_0 (\mu_3 - \mu_2) \\
(C11) &= +k_{te} \lambda_0 \left(\frac{2}{6} \mu_3 - \mu_3 - \frac{3}{6} \mu_2 + \mu_1 \right) + \lambda_2 (\mu_1 - \mu_0) + \lambda_1 (\mu_2 - \mu_1) \\
(C11) &= +k_{te} \frac{1}{6} \lambda_0 (-4\mu_3 + 3\mu_2 + \mu_1) + k_{te} \lambda_2 (\mu_1 - \mu_0) + k_{te} \lambda_1 (\mu_2 - \mu_1)
\end{aligned}$$

Por fim, junta-se a primeira parte com a segunda parte temos que o Momento de Ordem 2 da cadeia dormente vale:

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_2}{dt} &= -k_{a1} C \mu_2 + k_{a2} A \lambda_2 + k_s R O H \lambda_2 - k_s I \mu_2 + k_s \lambda_2 \mu_0 - k_s \mu_2 \lambda_0 + k_{te} \frac{1}{6} \lambda_0 (-4\mu_3 + 3\mu_2 + \mu_1) \\
&\quad + k_{te} \lambda_2 (\mu_1 - \mu_0) + k_{te} \lambda_1 (\mu_2 - \mu_1)
\end{aligned} \tag{C12}$$

Momento de ordem 0 para a cadeia viva:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n^0 \frac{d[R_n]}{dt} \quad (\text{C13})$$

$$= \frac{d[R_1]}{dt} + \sum_{n=2}^{\infty} n^0 \frac{d[R_n]}{dt} \quad (\text{C13.1})$$

$$\begin{aligned} &= +k_p M I - k_p M R_1 + k_d R_2 - k_d R_1 + k_{a1} D_1 C - k_{a2} R_1 A - k_s R_1 ROH + k_s D_1 I \\ &\quad - k_s R_1 \sum_{i=1}^{\infty} D_n + k_s D_1 \sum_{i=1}^{\infty} R_n + k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right) - k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right) \\ &\quad \sum_{n=2}^{\infty} n^0 \left[k_p R_{n-1} M - k_p R_n M + k_d R_{n+1} - k_d R_n + k_{a1} D_n C - k_{a2} R_n A - k_s R_n ROH \right. \\ &\quad + k_s D_n I - k_s R_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i + k_s D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i - k_{te} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right) - k_{te} \lambda_0 (n-1) R_n \\ &\quad + k_{te} \lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} R_i \right) + k_{te} \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} R_k \right) - k_{te} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right) \\ &\quad \left. + k_{te} \lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} D_i \right) \right] \quad (\text{C13.2}) \end{aligned}$$

Resolução da primeira parte:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0}{dt} &= +k_p M I - k_p M R_1 + k_d R_2 - k_d R_1 + k_{a1} D_1 C - k_{a2} R_1 A - k_s R_1 ROH + k_s D_1 I \\ &\quad - k_s R_1 \sum_{i=1}^{\infty} D_n + k_s D_1 \sum_{i=1}^{\infty} R_n + k_p M \sum_{n=2}^{\infty} R_{n-1} - k_p M \sum_{n=2}^{\infty} R_n + k_d \sum_{n=2}^{\infty} R_{n+1} \\ &\quad - k_d \sum_{n=2}^{\infty} R_n + k_{a1} C \sum_{n=2}^{\infty} D_n - k_{a2} A \sum_{n=2}^{\infty} R_n - k_s ROH \sum_{n=2}^{\infty} R_n + k_s I \sum_{n=2}^{\infty} D_n \\ &\quad - k_s \sum_{n=2}^{\infty} R_n \sum_{n=1}^{\infty} D_i + k_s \sum_{n=2}^{\infty} D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \quad (\text{C14}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= +k_p M I - k_p M \sum_{n=1}^{\infty} R_n + k_d R_2 - k_d R_1 + k_p M \sum_{n=2}^{\infty} R_{n-1} + k_d \sum_{n=2}^{\infty} R_{n+1} - k_d \sum_{n=2}^{\infty} R_n \\ &\quad + k_{a1} C \sum_{n=1}^{\infty} D_n - k_{a2} A \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_s ROH \sum_{n=1}^{\infty} R_n + k_s I \sum_{n=1}^{\infty} D_n - k_s \sum_{n=1}^{\infty} R_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i \\ &\quad + k_s \sum_{n=1}^{\infty} D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \quad (\text{C14.1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= k_p MI - k_p M \left(\sum_{n=1}^{\infty} R_n - \sum_{n=2}^{\infty} R_{n-1} \right) + k_d \left(R_2 - R_1 + \sum_{n=2}^{\infty} R_{n+1} - \sum_{n=2}^{\infty} R_n \right) \\
&\quad + k_{a1} C \sum_{n=1}^{\infty} D_n - k_{a2} A \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_s ROH \sum_{n=1}^{\infty} R_n + k_s I \sum_{n=1}^{\infty} D_n \quad (C14.2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= + k_p MI + k_{a1} C \sum_{n=1}^{\infty} D_n - k_{a2} A \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_s ROH \sum_{n=1}^{\infty} R_n + k_s I \sum_{n=1}^{\infty} D_n \quad (C14.3)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= + k_p MI + k_{a1} C \mu_0 - k_{a2} A \lambda_0 - k_s ROH \lambda_0 + k_s I \mu_0 \quad (C14.4)
\end{aligned}$$

Resolução da segunda parte:

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_0}{dt} &= + k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right) - k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right) + \sum_{n=2}^{\infty} n^0 \left[k_{te} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right) \right. \\
&\quad - k_{te} \lambda_0 (n-1) R_n + k_{te} \lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} R_i \right) + k_{te} \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} R_k \right) \\
&\quad \left. - k_{te} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right) + k_{te} \lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} D_i \right) \right] \quad (C15)
\end{aligned}$$

Para melhor compreensão dos cálculos realizados cada termo da etapa de transesterificação foi trabalhado individualmente. Dessa maneira cada termo foi classificado de (C15.1) a (C15.8), conforme demonstrado abaixo:

$$(C15.1) = - k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right)$$

$$(C15.2) = - k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right)$$

$$(C15.3) = - k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right)$$

$$(C15.4) = - k_{te} \lambda_0 (n-1) \sum_{n=2}^{\infty} R_n$$

$$(C15.5) = + k_{te} \lambda_0 \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=n+1}^{\infty} R_i$$

$$(C15.6) = + k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} R_k \right)$$

$$(C15.7) = - k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right)$$

$$(C15.8) = + k_{te} \lambda_0 \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=n+1}^{\infty} D_i$$

Resolvendo o termo (C15.1):

$$(C15.1) = - k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right)$$

$$(C15.1) = - k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} i R_i - \sum_{i=1}^{\infty} R_i \right)$$

$$(C15.1) = - k_{te} R_1 (\lambda_1 - \lambda_0)$$

Resolvendo o termo (C15.2):

$$(C15.2) = - k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right)$$

$$(C15.2) = - k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} i D_i - \sum_{i=1}^{\infty} D_i \right)$$

$$(C15.2) = - k_{te} R_1 (\mu_1 - \mu_0)$$

Resolvendo o termo (C15.3):

$$\begin{aligned} (C15.3) &= - k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right) \\ &= - k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} i R_i - \sum_{i=1}^{\infty} R_i \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} R_n (\lambda_1 - \lambda_0) \\
&= -k_{te} (\lambda_1 - \lambda_0) \left(\sum_{n=1}^{\infty} R_n - R_1 \right) \\
(C15.3) &= -k_{te} (\lambda_1 - \lambda_0) (\lambda_0 - R_1)
\end{aligned}$$

Resolvendo o termo (C15.4):

$$\begin{aligned}
(C15.4) &= -k_{te} \lambda_0 (n-1) \sum_{n=2}^{\infty} R_n \\
&= -k_{te} \lambda_0 \sum_{n=1}^{\infty} (n-1) R_n \\
&= -k_{te} \lambda_0 \left(\sum_{n=1}^{\infty} n R_n - \sum_{n=1}^{\infty} R_n \right) \\
(C15.4) &= -k_{te} \lambda_0 (\lambda_1 - \lambda_0)
\end{aligned}$$

Resolvendo o termo (C15.5):

$$\begin{aligned}
(C15.5) &= +k_{te} \lambda_0 \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=n+1}^{\infty} R_i \\
&= +k_{te} \lambda_0 \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=n+1}^{\infty} R_i
\end{aligned}$$

Sendo que:

$$\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=n+1}^{\infty} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{i-1}$$

Assim:

$$\begin{aligned}
&= +k_{te} \lambda_0 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{i-1} R_i \\
&= +k_{te} \lambda_0 \sum_{i=1}^{\infty} R_i \sum_{n=0}^{i-1} 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= + k_{te} \lambda_0 \sum_{i=1}^{\infty} R_i (i-1) \\
&= + k_{te} \lambda_0 \left(\sum_{i=1}^{\infty} i R_i - \sum_{i=1}^{\infty} R_i \right) \\
(C15.5) &= + k_{te} \lambda_0 (\lambda_1 - \lambda_0)
\end{aligned}$$

Resolvendo o termo (C15.6):

$$(C15.6) = + k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} R_k \right)$$

Onde:

$$\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=i+1}^{\infty}$$

Assim:

$$\begin{aligned}
&= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=i+1}^{\infty} \sum_{k=n-i+1}^{\infty} R_i R_k \\
&= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{k=m+1}^{\infty} R_i R_k
\end{aligned}$$

Sendo: $n = m+i$;

$$\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{k=m+1}^{\infty} = \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{k-1}$$

Aonde:

$$\begin{aligned}
&= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} R_i \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{k=m+1}^{\infty} R_k \\
&= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} R_i \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{k-1} R_k \\
&= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} R_i \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{k-1} 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= + k_{te} \lambda_0 \sum_{k=2}^{\infty} R_k (k-1) \\
&= + k_{te} \lambda_0 \left(\sum_{k=1}^{\infty} k R_k - \sum_{k=1}^{\infty} R_k \right) \\
(C15.6) &= + k_{te} \lambda_0 (\lambda_1 - \lambda_0)
\end{aligned}$$

Resolvendo o termo (C15.7):

$$\begin{aligned}
(C15.7) &= - k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right) \\
&= - k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} i D_i - \sum_{i=1}^{\infty} D_i \right) \\
&= - k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} R_n (\mu_1 - \mu_0) \\
&= - k_{te} (\mu_1 - \mu_0) \left(\sum_{n=1}^{\infty} R_n - R_1 \right) \\
(C15.7) &= - k_{te} (\mu_1 - \mu_0) (\lambda_0 - R_1)
\end{aligned}$$

Resolvendo o termo (C15.8):

$$\begin{aligned}
(C15.8) &= + k_{te} \lambda_0 \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=n+1}^{\infty} D_i \\
&= + k_{te} \lambda_0 \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=n+1}^{\infty} D_i
\end{aligned}$$

Sendo que:

$$\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=n+1}^{\infty} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{i-1}$$

Assim:

$$= + k_{te} \lambda_0 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{i-1} D_i$$

$$\begin{aligned}
&= + k_{te}\lambda_0 \sum_{i=1}^{\infty} D_i \sum_{n=0}^{i-1} 1 \\
&= + k_{te}\lambda_0 \sum_{i=1}^{\infty} D_i(i-1) \\
&= + k_{te}\lambda_0 \left(\sum_{i=1}^{\infty} iD_i - \sum_{i=1}^{\infty} D_i \right) \\
(C15.8) &= + k_{te}\lambda_0(\mu_1 - \mu_0)
\end{aligned}$$

Juntando todos os termos (C15.1) até (C15.8) o termo (C15) equivale a:

$$\begin{aligned}
(C15) &= - k_{te}R_1(\lambda_1 - \lambda_0) - k_{te}R_1(\mu_1 - \mu_0) - k_{te}(\lambda_1 - \lambda_0)(\lambda_0 - R_1) - k_{te}\lambda_0(\lambda_1 - \lambda_0) \\
&\quad + k_{te}\lambda_0(\lambda_1 - \lambda_0) + k_{te}\lambda_0(\lambda_1 - \lambda_0) - k_{te}(\mu_1 - \mu_0)(\lambda_0 - R_1) + k_{te}\lambda_0(\mu_1 - \mu_0)
\end{aligned}$$

$$(C15) = 0$$

Com os dois termos resolvidos agora só precisa junta-los para obter o Momento de ordem 0, descrito pela equação C16.

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = + k_pMI + k_{a1}C\mu_0 - k_{a2}A\lambda_0 - k_sROH\lambda_0 + k_sI\mu_0 \quad (C16)$$

Momento de ordem 1 para a cadeia viva:

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n^1 \frac{d[D_n]}{dt} \quad (C17)$$

$$= \frac{d[R_1]}{dt} + \sum_{n=2}^{\infty} n^1 \frac{d[R_n]}{dt} \quad (C17.1)$$

$$\begin{aligned}
&= + k_pMI - k_pMR_1 + k_dR_2 - k_dR_1 + k_{a1}D_1C - k_{a2}R_1A - k_sR_1ROH + k_sD_1I \\
&\quad - k_sR_1 \sum_{i=1}^{\infty} D_n + k_sD_1 \sum_{i=1}^{\infty} R_n + k_{te}R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)R_i \right) - k_{te}R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)D_i \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=2}^{\infty} n^1 \left[k_p R_{n-1} M - k_p R_n M + k_d R_{n+1} - k_d R_n + k_{a1} D_n C - k_{a2} R_n A - k_s R_n ROH \right. \\
& + k_s D_n I - k_s R_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i + k_s D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i - k_{te} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right) - k_{te} \lambda_0 (n-1) R_n \\
& + k_{te} \lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} R_i \right) + k_{te} \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} R_k \right) - k_{te} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right) \\
& \left. + k_{te} \lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} D_i \right) \right] \tag{C17.2}
\end{aligned}$$

Resolução da primeira parte:

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_1}{dt} = & + k_p M I - k_p M R_1 + k_d R_2 - k_d R_1 + k_{a1} D_1 C - k_{a2} R_1 A - k_s R_1 ROH + k_s D_1 I \\
& - k_s R_1 \sum_{i=1}^{\infty} D_n + k_s D_1 \sum_{i=1}^{\infty} R_n + k_p M \sum_{n=2}^{\infty} n R_{n-1} - k_p M \sum_{n=2}^{\infty} n R_n + k_d \sum_{n=2}^{\infty} n R_{n+1} \\
& - k_d \sum_{n=2}^{\infty} n R_n + k_{a1} C \sum_{n=2}^{\infty} n D_n - k_{a2} A \sum_{n=2}^{\infty} n R_n - k_s ROH \sum_{n=2}^{\infty} n R_n + k_s I \sum_{n=2}^{\infty} n D_n \\
& - k_s \sum_{n=2}^{\infty} n R_n \sum_{n=1}^{\infty} D_i + k_s \sum_{n=2}^{\infty} n D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \tag{C18}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
= & + k_p M I - k_p M \sum_{n=1}^{\infty} n R_n + k_d R_2 - k_d R_1 + k_p M \sum_{n=2}^{\infty} n R_{n-1} + k_d \sum_{n=2}^{\infty} n R_{n+1} - k_d \sum_{n=2}^{\infty} n R_n \\
& + k_{a1} C \sum_{n=1}^{\infty} n D_n - k_{a2} A \sum_{n=1}^{\infty} n R_n - k_s ROH \sum_{n=1}^{\infty} n R_n + k_s I \sum_{n=1}^{\infty} n D_n - k_s \sum_{n=1}^{\infty} n R_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i \\
& + k_s \sum_{n=1}^{\infty} n D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \tag{C18.1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
= & + k_p M I - k_p M \left(\sum_{n=1}^{\infty} n R_n - \sum_{n=2}^{\infty} n R_{n-1} \right) + k_d \left(R_2 - R_1 + \sum_{n=2}^{\infty} n R_{n+1} - \sum_{n=2}^{\infty} n R_n \right) \\
& + k_{a1} C \sum_{n=1}^{\infty} n D_n - k_{a2} A \sum_{n=1}^{\infty} n R_n - k_s ROH \sum_{n=1}^{\infty} n R_n + k_s I \sum_{n=1}^{\infty} n D_n - k_s \sum_{n=1}^{\infty} n R_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i \\
& + k_s \sum_{n=1}^{\infty} n D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \tag{C18.2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= +k_p MI + k_p M \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_d \sum_{n=1}^{\infty} R_n + k_{a1} C \sum_{n=1}^{\infty} n D_n - k_{a2} A \sum_{n=1}^{\infty} n R_n - k_s ROH \sum_{n=1}^{\infty} n R_n \\
&\quad + k_s I \sum_{n=1}^{\infty} n D_n - k_s \sum_{n=1}^{\infty} n R_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i + k_s \sum_{n=1}^{\infty} n D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \tag{C18.3}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= +k_p MI + k_p M \lambda_0 - k_d \lambda_0 + k_{a1} C \mu_1 - k_{a2} A \lambda_1 - k_s ROH \lambda_1 + k_s I \mu_1 - k_s \lambda_1 \mu_0 + k_s \mu_1 \lambda_0 \tag{C18.4}
\end{aligned}$$

Resolução da segunda parte:

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_1}{dt} &= +k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right) - k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right) + \sum_{n=2}^{\infty} n^1 \left[k_{te} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right) \right. \\
&\quad - k_{te} \lambda_0 (n-1) R_n + k_{te} \lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} R_i \right) + k_{te} \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} R_k \right) \\
&\quad \left. - k_{te} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right) + k_{te} \lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} D_i \right) \right] \tag{C19}
\end{aligned}$$

Novamente, para facilitar a compreensão dos cálculos, cada termo foi trabalhado individualmente. Assim, os termos foram classificados de (C19.1) até (C19.8), conforme demonstrado abaixo:

$$(C19.1) = -k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right)$$

$$(C19.2) = -k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right)$$

$$(C19.3) = -k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right)$$

$$(C19.4) = -k_{te} \lambda_0 (n-1) \sum_{n=2}^{\infty} n R_n$$

$$(C19.5) = +k_{te} \lambda_0 \sum_{n=2}^{\infty} n \sum_{i=n+1}^{\infty} R_i$$

$$(C19.6) = +k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} R_k \right)$$

$$(C19.7) = -k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right)$$

$$(C19.8) = +k_{te} \lambda_0 \sum_{n=2}^{\infty} n \sum_{i=n+1}^{\infty} D_i$$

Resolvendo o termo (C19.1):

$$(C19.1) = -k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right)$$

$$(C19.1) = -k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} i R_i - \sum_{i=1}^{\infty} R_i \right)$$

$$(C19.1) = -k_{te} R_1 (\lambda_1 - \lambda_0)$$

Resolvendo o termo (C19.2):

$$(C19.2) = -k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right)$$

$$(C19.2) = -k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} i D_i - \sum_{i=1}^{\infty} D_i \right)$$

$$(C19.2) = -k_{te} R_1 (\mu_1 - \mu_0)$$

Resolvendo o termo (C19.3):

$$(C19.3) = -k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right)$$

$$= -k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} i R_i - \sum_{i=1}^{\infty} R_i \right)$$

$$= -k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n R_n (\lambda_1 - \lambda_0)$$

$$= -k_{te} (\lambda_1 - \lambda_0) \left[\sum_{n=1}^{\infty} n R_n - R_1 \right]$$

$$(C19.3) = -k_{te} (\lambda_1 - \lambda_0) (\lambda_1 - R_1)$$

Resolvendo o termo (C19.4):

$$\begin{aligned}
 (C19.4) &= -k_{te}\lambda_0(n-1)\sum_{n=2}^{\infty}nR_n \\
 &= -k_{te}\lambda_0\sum_{n=2}^{\infty}n(n-1)R_n \\
 &= -k_{te}\lambda_0\sum_{n=1}^{\infty}n(n-1)R_n \\
 &= -k_{te}\lambda_0\left(\sum_{n=1}^{\infty}n^2R_n - \sum_{n=1}^{\infty}nR_n\right) \\
 (C19.4) &= -k_{te}\lambda_0(\lambda_2 - \lambda_1)
 \end{aligned}$$

Resolvendo o termo (C19.5):

$$\begin{aligned}
 (C19.5) &= +k_{te}\lambda_0\sum_{n=2}^{\infty}n\sum_{i=n+1}^{\infty}R_i \\
 &= +k_{te}\lambda_0\sum_{n=2}^{\infty}n\sum_{i=n+1}^{\infty}R_i
 \end{aligned}$$

Onde:

$$\sum_{n=2}^{\infty}\sum_{i=n+1}^{\infty} = \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{n=0}^{i-1}$$

Assim:

$$\begin{aligned}
 &= +k_{te}\lambda_0\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{n=0}^{i-1}nR_i \\
 &= +k_{te}\lambda_0\sum_{i=1}^{\infty}R_i\sum_{n=0}^{i-1}n \\
 &= +k_{te}\lambda_0\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{2}i(i-1)R_i \\
 &= +\frac{1}{2}k_{te}\lambda_0\left(\sum_{i=1}^{\infty}i^2R_i - \sum_{i=1}^{\infty}iR_i\right) \\
 (C19.5) &= +\frac{1}{2}k_{te}\lambda_0(\lambda_2 - \lambda_1)
 \end{aligned}$$

Resolvendo o termo (C19.6):

$$(C19.6) = + k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} R_k \right)$$

Onde:

$$\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=i+1}^{\infty}$$

Assim:

$$= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=i+1}^{\infty} \sum_{k=n-i+1}^{\infty} n R_i R_k$$

Onde: $n = m+i$; Então:

$$= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{k=m+1}^{\infty} (m+i) R_i R_k$$

Aonde:

$$\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{k=m+1}^{\infty} = \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{k-1}$$

Dessa forma:

$$\begin{aligned} &= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{k-1} (m+i) R_i R_k \\ &= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{k-1} (m R_i R_k + i R_i R_k) \\ &= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=2}^{\infty} \left(\sum_{m=1}^{k-1} m + i \sum_{m=1}^{k-1} 1 \right) \\ &= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=2}^{\infty} \left[\frac{k}{2} (k-1) R_i R_k + (k-1) i R_i R_k \right] \\ &= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{k}{2} (k-1) R_i R_k + (k-1) i R_i R_k \right] \\ &= + k_{te} \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} R_i \sum_{k=1}^{\infty} k(k-1) R_k + \sum_{i=1}^{\infty} i R_i \sum_{k=1}^{\infty} (k-1) R_k \right] \\ (C19.6) &= + k_{te} \left[\frac{1}{2} \lambda_0 (\lambda_2 - \lambda_1) + \lambda_1 (\lambda_1 - \lambda_0) \right] \end{aligned}$$

Resolvendo o termo (C19.7):

$$\begin{aligned}
 (C19.7) &= -k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right) \\
 &= -k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} i D_i - \sum_{i=1}^{\infty} D_i \right) \\
 &= -k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n R_n (\mu_1 - \mu_0) \\
 &= -k_{te} (\mu_1 - \mu_0) \left[\sum_{n=1}^{\infty} n R_n - R_1 \right] \\
 (C19.7) &= -k_{te} (\mu_1 - \mu_0) (\lambda_1 - R_1)
 \end{aligned}$$

Resolvendo o termo (C19.8):

$$(C19.8) = +k_{te} \lambda_0 \sum_{n=2}^{\infty} n \sum_{i=n+1}^{\infty} D_i$$

Onde:

$$\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=n+1}^{\infty} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{i-1}$$

Assim:

$$\begin{aligned}
 &= +k_{te} \lambda_0 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{i-1} n D_i \\
 &= +k_{te} \lambda_0 \sum_{i=1}^{\infty} D_i \sum_{n=0}^{i-1} n \\
 &= +k_{te} \lambda_0 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{2} i(i-1) D_i \\
 &= +\frac{1}{2} k_{te} \lambda_0 \left(\sum_{i=1}^{\infty} i^2 D_i - \sum_{i=1}^{\infty} i D_i \right) \\
 (C19.8) &= +\frac{1}{2} k_{te} \lambda_0 (\lambda_2 - \lambda_1)
 \end{aligned}$$

Juntando todos os termos (C19.1) - (C19.8) o termo (C19) é:

$$\begin{aligned}
 (C19) &= -k_{te}R_1(\lambda_1 - \lambda_0) - k_{te}R_1(\mu_1 - \mu_0) - k_{te}(\lambda_1 - \lambda_0)(\lambda_1 - R_1) - k_{te}\lambda_0(\lambda_2 - \lambda_1) \\
 &\quad + \frac{1}{2}k_{te}\lambda_0(\lambda_2 - \lambda_1) + k_{te}\left[\frac{1}{2}\lambda_0(\lambda_2 - \lambda_1) + \lambda_1(\lambda_1 - \lambda_0)\right] - k_{te}(\mu_1 - \mu_0)(\lambda_1 - R_1) \\
 &\quad + \frac{1}{2}k_{te}\lambda_0(\lambda_2 - \lambda_1) \\
 (C19) &= +k_{te}\left[-R_1(\lambda_1 - \lambda_0) - R_1(\mu_1 - \mu_0) + \lambda_0(\mu_0 - D_1) + \lambda_0(\lambda_0 - R_1) - (\lambda_1 - \lambda_0)(\lambda_1 - R_1) \right. \\
 &\quad \left. - \lambda_0(\lambda_2 - \lambda_1) + \frac{1}{2}\lambda_0(\lambda_2 - \lambda_1) + \frac{1}{2}\lambda_0(\lambda_2 - \lambda_1) + \lambda_1(\lambda_1 - \lambda_0) - (\lambda_1 - R_1)(\mu_1 - \mu_0) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2}\lambda_0(\mu_2 - \mu_1)\right] \\
 (C19) &= +\frac{1}{2}k_{te}\lambda_0(\mu_2 - \mu_1) - k_{te}\lambda_1(\mu_1 - \mu_0)
 \end{aligned}$$

Depois de resolver todos os termos e soma-los, tem-se que o Momento de Ordem 1 da cadeia viva vale:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\lambda_1}{dt} &= +k_pMI + k_pM\lambda_0 - kd\lambda_0 + k_{a1}C\mu_1 - k_{a2}A\lambda_1 - k_sROH\lambda_1 + k_sI\mu_1 - k_s\lambda_1\mu_0 + k_s\mu_1\lambda_0 \\
 &\quad + \frac{1}{2}k_{te}\lambda_0(\mu_2 - \mu_1) - k_{te}\lambda_1(\mu_1 - \mu_0)
 \end{aligned} \tag{C20}$$

Momento de ordem 2 para a cadeia viva:

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \frac{d[D_n]}{dt} \tag{C21}$$

$$= \frac{d[R_1]}{dt} + \sum_{n=2}^{\infty} n^2 \frac{d[R_n]}{dt} \tag{C21.1}$$

$$\begin{aligned}
 &= +k_pMI - k_pMR_1 + k_dR_2 - k_dR_1 + k_{a1}D_1C - k_{a2}R_1A - k_sR_1ROH + k_sD_1I \\
 &\quad - k_sR_1\sum_{i=1}^{\infty} D_n + k_sD_1\sum_{i=1}^{\infty} R_n + k_{te}R_1\left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)R_i\right) - k_{te}R_1\left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1)D_i\right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=2}^{\infty} n^2 \left[k_p R_{n-1} M - k_p R_n M + k_d R_{n+1} - k_d R_n + k_{a1} D_n C - k_{a2} R_n A - k_s R_n ROH \right. \\
& + k_s D_n I - k_s R_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i + k_s D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i - k_{te} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right) - k_{te} \lambda_0 (n-1) R_n \\
& + k_{te} \lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} R_i \right) + k_{te} \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} R_k \right) - k_{te} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right) \\
& \left. + k_{te} \lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} D_i \right) \right] \tag{C21.2}
\end{aligned}$$

Resolução da primeira parte:

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_2}{dt} = & + k_p M I - k_p M R_1 + k_d R_2 - k_d R_1 + k_{a1} D_1 C - k_{a2} R_1 A - k_s R_1 ROH + k_s D_1 I \\
& - k_s R_1 \sum_{i=1}^{\infty} D_n + k_s D_1 \sum_{i=1}^{\infty} R_n + k_p M \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_{n-1} - k_p M \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n + k_d \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_{n+1} \\
& - k_d \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n + k_{a1} C \sum_{n=2}^{\infty} n^2 D_n - k_{a2} A \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n - k_s ROH \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n + k_s I \sum_{n=2}^{\infty} n^2 D_n \\
& - k_s \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n \sum_{n=1}^{\infty} D_i + k_s \sum_{n=2}^{\infty} n^2 D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \tag{C22}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
= & + k_p M I - k_p M \sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n + k_d R_2 - k_d R_1 + k_p M \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_{n-1} + k_d \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_{n+1} \\
& - k_d \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n + k_{a1} C \sum_{n=1}^{\infty} n^2 D_n - k_{a2} A \sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n - k_s ROH \sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n \\
& + k_s I \sum_{n=1}^{\infty} n^2 D_n - k_s \sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i + k_s \sum_{n=1}^{\infty} n^2 D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \tag{C22.1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
= & + k_p M I - k_p M \left(\sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n - \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_{n-1} \right) + k_d \left(R_2 - R_1 + \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_{n+1} - \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n \right) \\
& + k_{a1} C \sum_{n=1}^{\infty} n^2 D_n - k_{a2} A \sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n - k_s ROH \sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n + k_s I \sum_{n=1}^{\infty} n^2 D_n \\
& - k_s \sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i + k_s \sum_{n=1}^{\infty} n^2 D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \tag{C22.2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= +k_p MI + k_p M \left(2 \sum_{n=1}^{\infty} n R_n + \sum_{n=1}^{\infty} R_n \right) + k_d \left(\sum_{n=1}^{\infty} R_n - 2 \sum_{n=1}^{\infty} n R_n \right) + k_{a1} C \sum_{n=1}^{\infty} n^2 D_n \\
&\quad - k_{a2} A \sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n - k_s ROH \sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n + k_s I \sum_{n=1}^{\infty} n^2 D_n - k_s \sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n \sum_{i=1}^{\infty} D_i \\
&\quad + k_s \sum_{n=1}^{\infty} n^2 D_n \sum_{i=1}^{\infty} R_i \tag{C22.3}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= +k_p MI + k_p M(2\lambda_1 + \lambda_0) + kd(\lambda_0 - 2\lambda_1) + k_{a1} C \mu_2 - k_{a2} A \lambda_2 - k_s ROH \lambda_2 + k_s I \mu_2 \\
&\quad - k_s \lambda_2 \mu_0 + k_s \mu_2 \lambda_0 \tag{C22.4}
\end{aligned}$$

Resolução da segunda parte:

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_2}{dt} &= +k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right) - k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right) + \sum_{n=2}^{\infty} n^2 \left[k_{te} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right) \right. \\
&\quad - k_{te} \lambda_0 (n-1) R_n + k_{te} \lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} R_i \right) + k_{te} \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} R_k \right) \\
&\quad \left. - k_{te} R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right) + k_{te} \lambda_0 \left(\sum_{i=n+1}^{\infty} D_i \right) \right] \tag{C23}
\end{aligned}$$

Uma ultima vez os termos foram separados e classificados de (23.1) até (23.8), conforme descrito a seguir:

$$(23.1) = -k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right)$$

$$(23.2) = -k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right)$$

$$(23.3) = -k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right)$$

$$(23.4) = -k_{te} \lambda_0 (n-1) \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n$$

$$(23.5) = +k_{te} \lambda_0 \sum_{n=2}^{\infty} n^2 \sum_{i=n+1}^{\infty} R_i$$

$$(23.6) = + k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} R_k \right)$$

$$(23.7) = - k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right)$$

$$(23.8) = + k_{te} \lambda_0 \sum_{n=2}^{\infty} n^2 \sum_{i=n+1}^{\infty} D_i$$

Resolvendo o termo (23):

$$(23.1) = - k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right)$$

$$(23.1) = - k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} i R_i - \sum_{i=1}^{\infty} R_i \right)$$

$$(23.1) = - k_{te} R_1 (\lambda_1 - \lambda_0)$$

Resolvendo o termo (23.2):

$$(23.2) = - k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right)$$

$$(23.2) = - k_{te} R_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} i D_i - \sum_{i=1}^{\infty} D_i \right)$$

$$(23.2) = - k_{te} R_1 (\mu_1 - \mu_0)$$

Resolvendo o termo (23.3):

$$(23.3) = - k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) R_i \right)$$

$$= - k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} i R_i - \sum_{i=1}^{\infty} R_i \right)$$

$$= - k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n (\lambda_1 - \lambda_0)$$

$$= - k_{te} (\lambda_1 - \lambda_0) \sum_{n=1}^{\infty} (n^2 R_n - R_1)$$

$$(23.3) = - k_{te} (\lambda_1 - \lambda_0) (\lambda_2 - R_1)$$

Resolvendo o termo (23.4):

$$\begin{aligned}
 (23.4) &= -k_{te}\lambda_0(n-1)\sum_{n=2}^{\infty}n^2R_n \\
 &= -k_{te}\lambda_0\sum_{n=1}^{\infty}n^2(n-1)R_n \\
 &= -k_{te}\lambda_0\left(\sum_{n=1}^{\infty}n^3R_n - \sum_{n=1}^{\infty}n^2R_n\right) \\
 (23.4) &= -k_{te}\lambda_0(\lambda_3 - \lambda_2)
 \end{aligned}$$

Resolvendo o termo (23.5):

$$\begin{aligned}
 (23.5) &= +k_{te}\lambda_0\sum_{n=2}^{\infty}n^2\sum_{i=n+1}^{\infty}R_i \\
 &= +k_{te}\lambda_0\sum_{n=2}^{\infty}n^2\sum_{i=n+1}^{\infty}R_i
 \end{aligned}$$

Aonde:

$$\sum_{n=2}^{\infty}\sum_{i=n+1}^{\infty} = \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{n=0}^{i-1}n^2R_i$$

Assim:

$$\begin{aligned}
 &= +k_{te}\lambda_0\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{n=0}^{i-1}n^2R_i \\
 &= +k_{te}\lambda_0\sum_{i=1}^{\infty}R_i\sum_{n=0}^{i-1}n^2 \\
 &= +k_{te}\lambda_0\sum_{i=1}^{\infty}R_i\left[\frac{1}{6}(i-1)i(2i-1)\right] \\
 &= +k_{te}\lambda_0\sum_{i=1}^{\infty}R_i\frac{1}{6}(i^2-i)(2i-1) \\
 &= +k_{te}\lambda_0\sum_{i=1}^{\infty}R_i\frac{1}{6}(2i^3-3i^2+i)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= + k_{te} \lambda_0 \frac{1}{6} \left(\sum_{i=1}^{\infty} 2i^3 R_i - \sum_{i=1}^{\infty} 3i^2 R_i + \sum_{i=1}^{\infty} i R_i \right) \\
(23.5) &= + k_{te} \lambda_0 \frac{1}{6} (2\lambda_3 - 3\lambda_2 + \lambda_1)
\end{aligned}$$

Resolvendo o termo (vi):

$$(23.6) = + k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 \left(\sum_{i=1}^{n-1} R_i \sum_{k=n-i+1}^{\infty} R_k \right)$$

Onde:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=i+1}^{\infty}$$

Aonde:

$$= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=i+1}^{\infty} \sum_{k=n-i+1}^{\infty} n^2 R_i R_k$$

Onde: $n = m+i$; Então:

$$\begin{aligned}
&= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{k=m+1}^{\infty} (m+i)^2 R_i R_k \\
&= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{k-1} (m^2 + 2mi + i^2) R_i R_k \\
&= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{k-1} (m^2 R_i R_k + 2mi R_i R_k + i^2 R_i R_k) \\
&= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=2}^{\infty} R_i R_k \left[\sum_{m=1}^{k-1} m^2 + i \sum_{m=1}^{k-1} 2m + i^2 \sum_{m=1}^{k-1} 1 \right] \\
&= + k_{te} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=2}^{\infty} R_i R_k \left[\frac{1}{6} (k-1)k(2k-1) + i(k-1)k + i^2(k-1) \right] \\
&= + k_{te} \left[\sum_{i=1}^{\infty} R_i \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{6} (2k^3 - 3k^2 + k) R_k + \sum_{i=1}^{\infty} i R_i \sum_{k=2}^{\infty} (k^2 - k) R_k + \sum_{i=1}^{\infty} i^2 R_i \sum_{k=2}^{\infty} (k-1) R_k \right] \\
(23.6) &= + k_{te} \left[\lambda_0 \left(\frac{1}{6} (2\lambda_3 - 3\lambda_2 + \lambda_1) \right) + \lambda_1 (\lambda_2 - \lambda_1) + \lambda_2 (\lambda_1 - \lambda_0) \right]
\end{aligned}$$

Resolvendo o termo (vii):

$$\begin{aligned}
 (23.7) &= -k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} (i-1) D_i \right) \\
 &= -k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n \left(\sum_{i=1}^{\infty} i D_i - \sum_{i=1}^{\infty} D_i \right) \\
 &= -k_{te} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 R_n (\mu_1 - \mu_0) \\
 &= -k_{te} (\mu_1 - \mu_0) \sum_{n=1}^{\infty} (n^2 R_n - R_1) \\
 (23.7) &= -k_{te} (\mu_1 - \mu_0) (\lambda_2 - R_1)
 \end{aligned}$$

Resolvendo o termo (viii):

$$\begin{aligned}
 (23.8) &= +k_{te} \lambda_0 \sum_{n=2}^{\infty} n^2 \sum_{i=n+1}^{\infty} D_i \\
 &= +k_{te} \lambda_0 \sum_{n=2}^{\infty} n^2 \sum_{i=n+1}^{\infty} D_i
 \end{aligned}$$

Aonde:

$$\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=n+1}^{\infty} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{i-1} n^2 D_i$$

Assim:

$$\begin{aligned}
 &= +k_{te} \lambda_0 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{i-1} n^2 D_i \\
 &= +k_{te} \lambda_0 \sum_{i=1}^{\infty} D_i \sum_{n=0}^{i-1} n^2 \\
 &= +k_{te} \lambda_0 \sum_{i=1}^{\infty} D_i \left[\frac{1}{6} (i-1) i (2i-1) \right] \\
 &= +k_{te} \lambda_0 \sum_{i=1}^{\infty} D_i \frac{1}{6} (i^2 - i) (2i-1) \\
 &= +k_{te} \lambda_0 \sum_{i=1}^{\infty} D_i \frac{1}{6} (2i^3 - 3i^2 + i)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= + k_{te} \lambda_0 \frac{1}{6} \left(\sum_{i=1}^{\infty} 2i^3 D_i - \sum_{i=1}^{\infty} 3i^2 D_i + \sum_{i=1}^{\infty} i D_i \right) \\
(23.8) &= + k_{te} \lambda_0 \frac{1}{6} (2\mu_3 - 3\mu_2 + \mu_1)
\end{aligned}$$

Combinando todos os termos de (23.1) até (23.8) temos que o termo (23) é:

$$\begin{aligned}
(23) &= - k_{te} R_1 (\lambda_1 - \lambda_0) - k_{te} R_1 (\mu_1 - \mu_0) - k_{te} (\lambda_1 - \lambda_0) (\lambda_2 - R_1) - k_{te} \lambda_0 (\lambda_3 - \lambda_2) \\
&\quad + k_{te} \lambda_0 \frac{1}{6} (2\lambda_3 - 3\lambda_2 + \lambda_1) + k_{te} \left[\lambda_0 \left(\frac{1}{6} (2\lambda_3 - 3\lambda_2 + \lambda_1) \right) + \lambda_1 (\lambda_2 - \lambda_1) + \lambda_2 (\lambda_1 - \lambda_0) \right] \\
&\quad - k_{te} (\mu_1 - \mu_0) (\lambda_2 - R_1) + k_{te} \lambda_0 \frac{1}{6} (2\mu_3 - 3\mu_2 + \mu_1) \\
(23) &= + k_{te} \lambda_0 \frac{1}{6} (4\lambda_3 + 3\lambda_2 + \lambda_1) + k_{te} \left[\lambda_0 \left(\frac{1}{6} (2\lambda_3 - 3\lambda_2 + \lambda_1) \right) + \lambda_1 (\lambda_2 - \lambda_1) \right] - k_{te} (\mu_1 - \mu_0) \lambda_2 \\
&\quad + k_{te} \lambda_0 \frac{1}{6} (2\mu_3 - 3\mu_2 + \mu_1) \\
(23) &= + k_{te} \lambda_0 \frac{1}{3} (\lambda_1 - \lambda_3) + k_{te} \lambda_1 (\lambda_2 - \lambda_1) - k_{te} \lambda_2 (\mu_1 - \mu_0) + k_{te} \lambda_0 \frac{1}{6} (2\mu_3 - 3\mu_2 + \mu_1)
\end{aligned}$$

Finalmente, juntando a primeira parte com a segunda parte temos que o Momento de Ordem 2 da cadeia viva vale:

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_2}{dt} &= + k_p M I + k_p M (2\lambda_1 + \lambda_0) + k d (\lambda_0 - 2\lambda_1) + k_{a1} C \mu_2 - k_{a2} A \lambda_2 - k_s R O H \lambda_2 + k_s I \mu_2 \\
&\quad - k_s \lambda_2 \mu_0 + k_s \mu_2 \lambda_0 + k_{te} \lambda_0 \frac{1}{3} (\lambda_1 - \lambda_3) + k_{te} \lambda_1 (\lambda_2 - \lambda_1) - k_{te} \lambda_2 (\mu_1 - \mu_0) \\
&\quad + k_{te} \lambda_0 \frac{1}{6} (2\mu_3 - 3\mu_2 + \mu_1)
\end{aligned} \tag{C24}$$

Formulas de fechamento:

$$\lambda_3 \cong \frac{\lambda_2 (2\lambda_2 \lambda_0 - \lambda_1^2)}{\lambda_1 \lambda_0} \tag{C25}$$

$$\mu_3 \cong \frac{\mu_2 (2\mu_2 \mu_0 - \mu_1^2)}{\mu_1 \mu_0} \tag{C26}$$